

tido; según Mitscherlich, es entonces idéntico al selenio negro, cuyo punto de fusión es 217°, y en su estado pastoso se le puede estirar formando hilos, de color de rubí por transparencia.

Ya hemos visto que el fósforo común tiene su punto de fusión á unos 44°. Calentado á 70° y enfriado bruscamente, se transforma en una masa opaca negra que, mediante una nueva fusión y otro enfriamiento lento, reproduce el fósforo común.



Fig. 561. — Fusión del azufre

El fósforo negro es más blando que el otro. Pero la forma más interesante de este metaloide es la conocida con el nombre de fósforo rojo ó amorfo. Schræter ha demostrado que se forma por la acción prolongada de una temperatura de 250° sobre el fósforo común. La substancia obtenida con este procedimiento forma masas compactas, que tienen el aspecto de la hematita, de fractura concoidea y brillante, ó bien un polvo de color de carmín.

A más de 250°, el fósforo rojo se derrite, y á los 360° se convierte de nuevo en fósforo común. Las propiedades de estos dos estados singulares de una misma substancia son tan distintas que se la tomaría por dos cuerpos simples diferentes: color, estructura molecular, densidad, calor específico, solubilidad, olor, inflamabilidad, alterabilidad al aire libre, acción en los órganos, todo difiere de uno á otro.

He aquí el cuadro de estas diferencias, según M. Cahours:

FÓSFORO COMÚN	FÓSFORO ROJO
Incoloro.	Rojo escarlata.
Cristalizable.	Amorfo.
Densidad variable entre 1,82 y 1,84.	Densidad sensiblemente igual á 2.
Calor específico = 0,1887.	Calor específico = 0,1668.
Muy soluble en el sulfuro de carbono, soluble en los aceites grasos y volátiles.	Insoluble en el sulfuro de carbono, en los aceites esenciales y en los grasos.
Inmediatamente alterable al aire libre y fosforescente.	Apenas alterable al aire libre y no fosforescente.
Inflamable á los 60°.	Inflamable á más de 230°.
Hierve á los 290°.	Calentado á los 260° en el vacío ó en un gas inerte, pasa de nuevo al estado de fósforo común.
Se combina con el azufre á la temperatura de fusión de este cuerpo, con explosión.	Se combina con el azufre á +230°.
Olor particular y característico.	Inodoro.
Muy deletéreo.	No deletéreo.

Se ha dado el nombre de *alotropía* al fenómeno de transformación que experimentan los cuerpos de que acabamos de hablar, admitiendo así que, por efecto del calor, sus moléculas, ó mejor dicho, sus átomos constitutivos se agrupan de un modo muy distinto á ciertos grados de temperatura.

CAPÍTULO VII

CAMBIO DE ESTADO DE LOS CUERPOS.—SOBREFUSIÓN.—DISOLUCIÓN.—SOBRESATURACIÓN

I

DIFERENTES INFLUENCIAS EN LAS TEMPERATURAS DE FUSIÓN DE LOS SÓLIDOS

Hemos visto que los sólidos susceptibles de pasar bruscamente al estado líquido por la acción del calor, tienen un punto de fusión fijo, y tan diferente de un cuerpo á otro, que puede servir para caracterizar cada clase de substancia. Esta temperatura fija de fusión es también generalmente la de la vuelta al estado sólido, *solidificación* ó *congelación*.

Pero esta ley no es absoluta, y el punto de fusión puede variar por efecto de circunstancias excepcionales. La presión exterior es una de estas causas de variación, pero es menester que su intensidad sea mucha para producir un cambio perceptible, aunque débil, en las temperaturas de fusión. Para los cuerpos que se dilatan al pasar del estado sólido al líquido, es decir, para aquellos cuyas moléculas se separan á causa del cambio de estado, todo aumento de presión es un obstáculo que contraría la acción del calor, y por lo tanto la temperatura de fusión de estos cuerpos debe de ser más elevada por efecto de esta influencia. Lo contrario debe suceder cuando se trata de cuerpos que, como el hielo, se contraen al licuarse. Los experimentos hechos por Bunsen y W. Thomson han confirmado estas consideraciones puramente teóricas.

El primero de dichos físicos se valía de un tubo doblemente acodado, cerrado por ambos extremos, lleno de mercurio desde *b* hasta *f*. El espacio *ef* estaba ocupado por la substancia que había de estudiar, por ejemplo de esperma ó grasa de ballena. El espacio *ab* contenía aire. Calentando en un baño la parte inferior de este aparato, la dilatación del mercurio comprimía el aire, y este aumento de presión interior reaccionaba sobre la grasa de ballena. En el momento de entrar ésta en fusión, se anotaba la presión del manómetro *ab* y la temperatura del baño. Bunsen vió de este modo que el punto de fusión de la grasa de ballena, que es 47°,7 á la presión de una atmósfera, llega á 49°,7 cuando la presión es de 96 atmósferas, y á 50°,9 si de 156: la elevación es casi proporcional al aumento de presión. Tres experimentos hechos por Bunsen con la parafina han dado por resultado 46°,3 á una atmósfera, 48°,9 á 85 y 49°,9 á 100; aquí ya no hay proporcionalidad.

La figura 563 representa el aparato ideado por Thomson para comprobar la influencia de la presión en la fusión del hielo. Un cilindro de vidrio, cerrado por arriba y por abajo con virolas de cobre A B, contiene fragmentos de hielo mantenidos en la mitad inferior por un disco de plomo, y agua destilada hasta el remate. La tapa superior da paso á un tapón ó pistón metálico *a* que se puede apretar á beneplácito con



Fig. 562. --Influencia de la presión en el punto de fusión. Aparato Bunsen.

una llave de tornillo V. La presión ejercida se mide con un manómetro de aire comprimido M, y la temperatura con un termómetro T, cuyos depósitos y tubo están resguardados de la presión por una envolvente resistente de vidrio. Como el cilindro contiene siempre hielo y agua en contacto, se considera que el termómetro marca la temperatura de la fusión en cualquier instante del experimento. He aquí algunas cifras obtenidas por el experimentador:

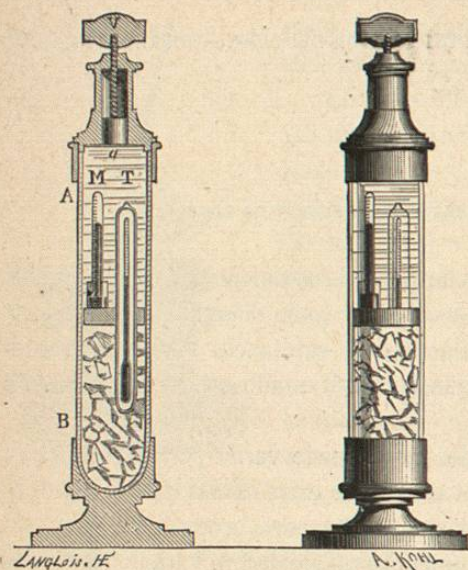


Fig. 563.—Aparato de W. Thomson para medir la influencia de la presión en el punto de fusión del hielo.

Se llena el tubo de agua, y antes de volverlo á cerrar, se introduce en él un fragmento de metal. Volviendo el tubo de modo que el tapón ocupe la parte superior, el pedazo de metal caerá en el fondo de aquél, descansando por consiguiente en la punta del tornillo largo de acero. Hecho esto, se mete el aparato en una mezcla frigorífica que congela el agua interior. Si, cuando se ha solidificado el agua, se da vuelta al aparato colocándolo en la posición figurada en el grabado, es obvio que el pedazo de metal estará entonces sostenido por el hielo puesto en contacto con la punta del tornillo. Haciendo entonces funcionar la palanca, se ejerce cierta presión sobre el cilindro de hielo, presión que puede elevarse á muchos millares de atmósferas. Si se saca el cilindro, se encuentra el metal en contacto con el tapón como si hubiera atravesado el hielo. Para explicar este cambio de posición, hay que admitir que la presión ha derretido el hielo permitiendo que el metal atravesase el agua de fusión, puesto que, al cesar la presión, ha recobrado aquélla el anterior estado sólido por efecto de la baja temperatura de la mezcla en que estaba sumergido el aparato.

Mencionemos también en apoyo del mismo hecho los experimentos efectuados por Boussingault durante el invierno de 1870-71 con un cañón de acero, fundido y forjado, de 46 centímetros de longitud, 13 milímetros de diámetro interior y 8 de grueso. Este cilindro estaba horadado hasta 24 centímetros de profundidad: la parte maciza tenía una forma hexagonal que permitía cogerla con unas mordazas. La parte superior del cañón, á partir de la abertura, tenía una rosca á la cual se ajustaba, como un perno, una pieza de acero vaciada, en el fondo de la cual se

1	atmósfera	0°000
8	"	— 0°049
16'8	"	— 0°129

Luego la temperatura de fusión del hielo baja á medida que aumenta la presión.

Este mismo caso se ha comprobado sin necesidad de medida alguna, gracias á un ingenioso experimento de Moussón. La figura 564 representa un tubo de acero muy grueso y resistente, cerrado en su parte inferior con un tapón de tornillo y en la superior con uno más largo de acero, en cuya cabeza hay una palanca merced á la cual se le puede dar vueltas y apretarlo. Se llena el tubo de agua, y antes de vol-

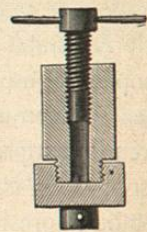


Fig. 564.—Experimento de Moussón sobre el descenso del punto de fusión del hielo.

colocaba una rodaja de plomo para asegurar su cierre. Una bala de acero metida en el cañón indicaba con su movilidad ó su inmovilidad si el agua del tubo estaba congelada ó no. Expuesta sucesivamente el agua contenida en el cañón, durante el transcurso de diciembre y enero, á temperaturas exteriores que variaron entre -10° y -24° , permaneció constantemente líquida, según pudo comprobarse por el sonido metálico producido por la bolita de acero al caer en el fondo. Mas tan luego como se desatornilló la tapa del cañón y se hubo suprimido la presión, el líquido se congeló instantáneamente. "Calentando entonces el cañón de modo que se destruyese la adherencia, se sacó un cilindro de hielo muy transparente, en cuyo eje había una fila de burbujillas de aire."

II

FENÓMENOS DE SOBREFUSIÓN

Los experimentos descritos en el artículo anterior prueban que en ciertas circunstancias es posible hacer que descienda la temperatura de un líquido bajo el punto de solidificación ó de congelación sin que ésta sobrevenga. Dase el nombre de *sobrefusión* á este fenómeno que puede ocurrir en distintas condiciones.

Fahrenheit y Blagden fueron los primeros físicos que llamaron la atención sobre estos casos. En 1724 Fahrenheit llenó de agua una redoma de vidrio de cuello angosto, cerrándola á la lámpara á fin de impedir el contacto del aire con el líquido, y pudo así mantener la redoma á muchos grados bajo cero sin que el agua se congelara. Habiendo roto la punta del gollete pudo entrar el aire, y sobrevino la congelación instantáneamente, efecto que atribuyó al contacto del aire. Con todo, otra vez, al trasladar una redoma semejante, cerrada, y llena de agua líquida bajo cero, dió un tropezón que imprimió una brusca sacudida á la redoma y el agua se congeló súbitamente como en el primer experimento. Así pues, parece que otra de las condiciones del fenómeno es el reposo perfecto del líquido. Para que haya sobrefusión es menester que el líquido se enfríe poco á poco, resguardado del contacto del aire con una capa de aceite esparcida por su superficie ó por otro medio, y que esté exento de toda agitación brusca, lo cual es más fácil si se le contiene en vasijas pequeñas ó en tubos de escaso diámetro. De este modo se baja la temperatura del agua hasta á -12° . Valiéndose Despretz de tubos termométricos, vió que el agua podía bajar hasta á -20° sin congelarse. Sabido es que ésta se dilata de -4° á 0° ; luego al enfriarse de 0° á -20° su volumen sigue aumentando; pero cuando se solidifica, la expansión brusca del volumen rompe el tubo que la contiene.

De los experimentos efectuados hasta aquí acerca de la sobrefusión se desprende un hecho importante: que, sea cualquiera el descenso de la temperatura del líquido bajo su punto ordinario de congelación, tan luego como sobreviene ésta, la temperatura de toda la masa solidificada sube inmediatamente al punto fijo. Así, el agua enfriada por Gay-Lussac y por Despretz hasta á -12° y -20° , vuelve á cero apenas se solidifica. Este aumento brusco de la temperatura no puede atribuirse más que á la acción del calor latente de liquidez, el cual se desprende no bien comienza la congelación, y se hace sensible calentando hasta el punto normal de solidificación las partes todavía líquidas, que no dejan de congelarse por este aumento de calor.

M. L. Dufour ha hecho interesantes estudios del fenómeno de la sobrefusión, valiéndose de un método que le permitió especificar mejor las condiciones en que se produ-

ce. "Aislando el agua de todo contacto sólido, dice, y colocando este fluido en un medio de la misma densidad y que no forme mezclas acuosas, he podido obtener con mayor seguridad el retraso de la congelación. El agua toma, en una mezcla de cloroformo y aceite en proporciones convenientes, la forma de esferas perfectas y se mantiene en equilibrio en el interior de la mezcla. Si se enfría ésta, nótase que el agua, en tal estado globular y en este aislamiento de todo sólido, casi nunca se hiela á 0°; su temperatura baja á -6°, -10°, etc., antes que ocurra el cambio de estado. Hasta glóbulos, líquidos todavía, han pasado así á 20° bajo cero.

„Aquí se trata del agua común, ni destilada ni siquiera hervida. El aceite que, después de varios ensayos, ha parecido más conveniente para estos enfriamientos bastante considerables, es el de almendras dulces.

M. Dufour ha visto que, en estas condiciones, el estado líquido ofrece una estabilidad notable, habiéndose podido agitar y deformar glóbulos de cinco á seis milímetros de diámetro sin que sobreviniera la solidificación, y aun se pudo introducir cuerpos extraños, cristales salinos, á temperaturas de -10°. En cambio la introducción de un fragmento de hielo producía siempre é instantáneamente la congelación. La chispa de una botella de Leyden, el paso de una corriente eléctrica han sido impotentes para producir el cambio de estado, pero la descarga de una máquina de Ruhmkorff lo ocasionaba siempre.

Con el mismo método ha podido Dufour comprobar el fenómeno de la sobrefusión en el fósforo, el azufre y la naftalina. Se han enfriado á -115° y hasta 50° glóbulos de azufre en suspensión en una disolución de sulfato de zinc, sin que dejaran de ser líquidos, y se han mantenido líquidas las gotas de fósforo hasta á 0°. La naftalina, que se solidifica á 79°, se ha conservado líquida en el agua hasta 55°. Según acabamos de decir con respecto al agua, en todos estos experimentos la solidificación ocurre instantáneamente si se introduce en el líquido un fragmento sólido de la substancia sujeta al experimento. El fenómeno de la sobrefusión ha sido objeto de nuevas investigaciones por parte de M. Gernez, el cual ha visto, así como Dufour, que el líquido se solidifica instantáneamente introduciendo en él una pequeñísima cantidad de la materia en estado sólido ó pulverulento; ha hecho ver además que el contacto de una partícula sólida de un cuerpo isomorfo y hasta el simple roce de dos cuerpos sólidos en el seno del líquido producían el mismo efecto.

Más arriba hemos visto que para que pase un líquido al estado de sobrefusión, se le debe sustraer en lo posible á toda causa de agitación. Sin embargo, parece que el movimiento de las masas líquidas favorece el descenso de la temperatura bajo el punto de su fusión, de lo cual nos presenta un ejemplo el agua de los ríos, que no se congela sino cuando la temperatura del aire exterior ha descendido notablemente bajo cero. Verdad es que aquí se trata de un movimiento de masa, al paso que en la solidificación producida por una agitación brusca se trata del movimiento de las moléculas en el seno del líquido.

III

LIQUEFACCIÓN POR VÍA DE DISOLUCIÓN. - SOLUCIONES SATURADAS Y SOBRESATURADAS

El paso de un cuerpo del estado sólido al líquido no se efectúa solamente por vía de *fusión*, ó por la acción directa del calor elevado á una temperatura ordinaria, sino que también puede efectuarse por vía de *disolución*. Entiéndese por esto, en términos

generales, el acto en virtud del cual un líquido forma con otro cuerpo sólido, líquido ó gaseoso, un nuevo líquido homogéneo. Aquí sólo debemos ocuparnos de la disolución de los sólidos, haciendo abstracción de la parte química del fenómeno.

El examen más sencillo y familiar de la disolución de un sólido es el de un terrón de azúcar ó de sal común que se echa en cierta cantidad de agua: al poco rato, el azúcar ó la sal no se distinguen ya del resto del líquido. Agitándolo para que la mezcla sea completa, da por resultado un nuevo líquido homogéneo, agua azucarada ó agua salada. El ejemplo que acabamos de tomar es el de una disolución de orden puramente físico, ó disolución simple; pero las más de las veces interviene en el fenómeno una acción química, una combinación. Disolviendo, por ejemplo, ácido sulfúrico anhidro, el agua ejerce una reacción química sobre este cuerpo, y forma en realidad con él un nuevo compuesto y no una simple disolución; ha resultado una nueva agrupación de moléculas entre los dos cuerpos en presencia. El desprendimiento de calor que entonces se produce demuestra sobrado la energía de la reacción.

Por lo general, el acto de la disolución trae consigo absorción de calor, y por este concepto el fenómeno tiene analogía con el de la fusión. Más adelante veremos que el descenso de temperatura que resulta de la disolución se utiliza para producir un frío artificial cuyo grado depende de la naturaleza de los cuerpos que se mezclan, de su proporción y de su temperatura inicial. He aquí algunas cifras por las cuales se podrá juzgar de estas varias influencias; las tomamos del *Diccionario de química* (art. *DISOLUCIÓN*) de Wurtz, el cual las reproduce á su vez copiándolas de los resultados obtenidos por Ruhmkorff:

Sales disueltas	Cantidad mezclada con 100 partes de agua	Temperatura inicial	Temperatura final	Descenso de temperatura
Alumbre cristalizado	14	+ 10°,8	+ 9°,1	1°,4
Cloruro de sodio	36	12°,6	10°,1	2°,5
Sulfato de sodio cristalizado	20	12°,5	5°,7	6°,8
Cloruro de potasio	30	13°,2	0°,6	12°,6
Nitrato de sodio	78	13°,2	- 5°,3	18°,5
Yoduro de potasio	140	10°,8	-11°,7	22°,5
Nitrato de amonio	60	13°,6	-13°,6	27°,2
Sulfocianato de potasio	150	10°,8	-23°,7	34°,5

No todos los cuerpos se disuelven igualmente ó en idénticas proporciones en los mismos líquidos. El agua disuelve la mayor parte de las sales metálicas, y ciertas sales, como el ácido acético y el fórmico, se mezclan con ella en todas proporciones. Los cuerpos grasos, insolubles en el agua, se disuelven en el éter, en los carburos ó en los aceites.

Un peso dado del líquido disolvente no es capaz, por lo común, de disolver más que una cantidad limitada del cuerpo. Cuando llega precisamente á este punto, dicese que está *saturado*. Pero este punto de saturación depende de la temperatura, y la cantidad máxima de la substancia disuelta va creciendo por lo general con aquélla y á veces proporcionalmente á la misma. Sin embargo, si el sólido no contrae ninguna unión química con el disolvente, no sucede así. Gay-Lussac ha figurado por medio de curvas la solubilidad de cierto número de sales y las relaciones de esta solubilidad con la temperatura. En la figura 565 se ve cierto número de estas curvas, merced á las cuales se puede conocer fácilmente la cantidad de cada sal que se disuelve en 100 partes de agua, á una temperatura cualquiera tomada entre 0° y 120°. Las temperaturas

están indicadas por las abscisas de las curvas, y las ordenadas representan las proporciones de la sal disuelta. Basta echar una ojeada sobre este cuadro gráfico para conocer la ley seguida por la solubilidad de cada substancia. Dedúcese de aquí que la de los cloruros de potasio y de bario y la del sulfato de zinc es proporcional á la temperatura; la de nitratos de potasa, barita y sosa crece más rápidamente que la temperatura, y la del cloruro de sodio es casi independiente de ésta.

La solubilidad de los nitratos de sosa y de potasa, así como la del sulfato de sosa cristalizado, es muy grande. El último presenta una particularidad interesante; su solu-

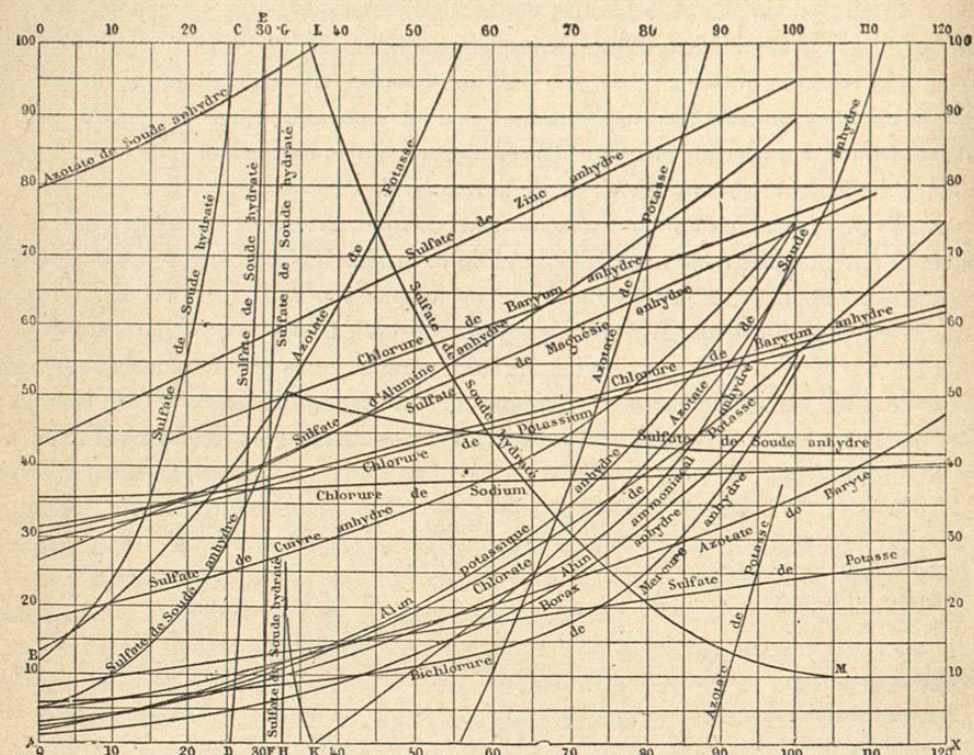


Fig. 565.—Curvas de solubilidad de ciertas sales, según Gay-Lussac

bilidad crece también con la temperatura, pero sólo hasta los 33°; pasados éstos, dicha solubilidad disminuye, y al llegar á los 105° no es mayor que á 0°.

Hemos dicho antes que toda solución sólo podía contener una proporción determinada de un cuerpo por cada temperatura: entonces está saturada. Si se eleva la temperatura, este estado de saturación desaparece por lo común, por ser el líquido susceptible de disolver más cantidad del cuerpo. Pero ¿qué sucede cuando se deja enfriar la solución saturada más abajo del punto de saturación? En este caso puede presentar dos alternativas, como en el de un líquido enfriado bajo el punto de fusión. O el excedente de sal disuelta se deposita en forma de cristales, ya en la superficie de la disolución, ó bien en el interior adhiriéndose á las paredes de la vasija que la contiene, en los puntos en que éstas tienen algunas asperezas, lo cual sucede cuando el líquido se enfría poco á poco; ó la solución sometida al enfriamiento continúa clara y límpida, sin que se formen cristales, pudiendo bajar su temperatura más allá del punto de saturación. Entonces se dice que está *sobresaturada*.

La *sobresaturación* corresponde al fenómeno de la sobrefusión y ocurre en circuns-

tancias análogas, es decir, cuando la solución está al abrigo del aire, de la agitación, y sobre todo con la condición de que no se deje caer en ella ninguna partícula sólida del cuerpo disuelto ó de uno isomorfo, pues si se echa un fragmento de él cesa al punto, y entonces sobreviene espontáneamente la cristalización, sucediendo, como en el caso de la sobrefusión, que la temperatura sube precisamente al punto correspondiente á la saturación.

Para obtener fácilmente una solución sobresaturada, se procede como lo indica la figura 566. En un tubo terminado en una parte muy angosta se echa una disolución concentrada de sulfato de sosa por ejemplo, que se ha tenido cuidado de introducir en él á una temperatura elevada, y se le calienta con una lámpara de alcohol. Hasta que el líquido entra en ebullición (á los 103°) el vapor va expulsando el aire, y una vez totalmente desalojado éste, se cierra el tubo á la lámpara. Si se deja enfriar poco á poco la solución así obtenida hasta más abajo del punto de saturación, permanece clara y límpida; pero si se rompe la punta aguzada del tubo, el aire penetra bruscamente, y produce en seguida la cristalización.

M. Gernez, que ha hecho un detenido estudio de los fenómenos que se observan en las soluciones sobresaturadas, ha puesto en evidencia el desprendimiento de calor dimanado de una cristalización rápida. He aquí dos experimentos que así lo demuestran. En una vasija que contenga una solución sobresaturada de hiposulfito de sosa, se mete un termómetro de aire que se habrá limpiado perfectamente para evitar una cristalización prematura, y se anota la posición del índice. En seguida se echa un cristal de hiposulfito de sosa en el líquido, lo cual engendra la cristalización, y entonces se ve que el índice del termómetro emprende un rápido movimiento de ascensión. Se puede también echar en la superficie de la solución una capa de éter que entra en ebullición apenas empieza la cristalización: si se ha adaptado previamente al orificio de la vasija un tapón atravesado por un tubo, el vapor del éter sale por éste y se le puede inflamar de modo que se haga visible para muchos espectadores el fenómeno de elevación de temperatura.

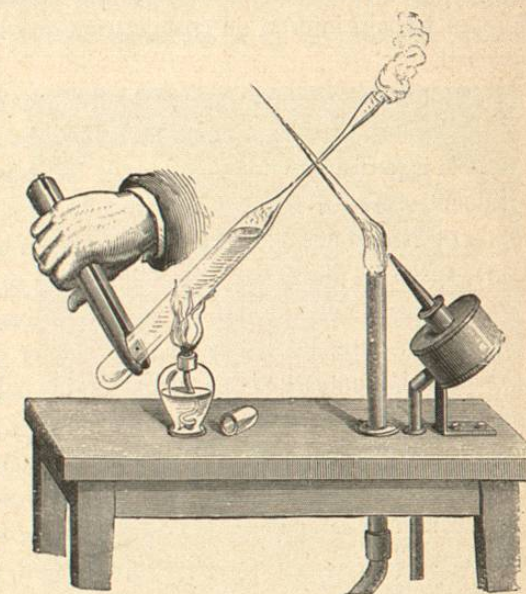


Fig. 566.—Procedimiento para obtener una solución sobresaturada

IV

CRISTALIZACIÓN DE LAS SOLUCIONES SALINAS, SATURADAS Ó SOBRESATURADAS

En las soluciones saturadas, lo propio que en las sobresaturadas, el paso del estado líquido al sólido se efectúa por vía de cristalización. Pero esta estructura interesante de los cuerpos sólidos, que nos muestra sus moléculas orientadas de un modo regular y geométrico, agrupadas como edificios arquitectónicos que se repiten variando de grosor,