

CAPITULO IX

CAMBIOS DE ESTADO DE LOS CUERPOS. — CONDENSACIÓN DE LOS VAPORES.
LICUEFACCIÓN DE LOS GASES

I

PASO DE LOS CUERPOS AL ESTADO LÍQUIDO. — SUBLIMACIÓN: CONDENSACIÓN

En el capítulo anterior hemos visto qué condiciones se requieren para que un vapor recobre en parte ó en su totalidad el estado líquido que tenía antes de formarse. Si el espacio que ocupa está saturado, cualquier enfriamiento puede precipitar ó condensar cierta cantidad de vapor; si no lo está, habrá que empezar por enfriarlo lo bastante para producir la saturación relativamente á la cantidad de vapor que contiene, y un nuevo descenso de temperatura originará entonces la condensación apetecida. También se puede devolver su estado líquido á un vapor saturado, por compresión, es

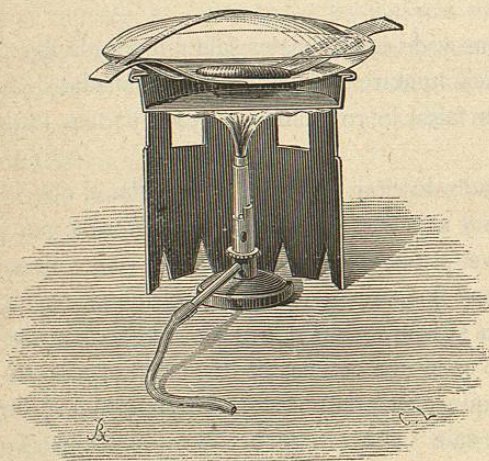


Fig. 595. — Aparato para la sublimación de pequeñas cantidades de materia

decir, disminuyendo su volumen. Los dos medios, el del descenso de temperatura y el de compresión, cada uno de los cuales basta cuando se trata de un vapor propiamente dicho, se pueden emplear separadamente, según hemos visto al describir los experimentos fundamentales de Dalton; si se hace uso de ellos simultáneamente, la precipitación de los vapores es naturalmente más abundante y rápida.

El paso de un líquido al estado gaseoso, por evaporación ó vaporización, requiere la absorción de cierta cantidad de calor, que se ha convenido en llamar *calor latente* de vaporización, porque, almacenado por decirlo así en el vapor producido y necesario para mantener el estado gaseoso, no se manifiesta de un modo perceptible en el termómetro. Pero en la transformación inversa, esto es, en la vuelta del vapor al estado líquido, este calor aparece de nuevo, y más adelante veremos que la cantidad de calor que resulta de la licuefacción de un peso dado de vapor, es exactamente igual á la que había exigido el acto mismo de la vaporización. En una palabra, las leyes de la condensación de los vapores son inversas de las que rigen para su formación, y lo que decimos aquí de los vapores es igualmente aplicable á los gases, á los que debemos considerar como vapores más ó menos distantes de su punto de saturación.

La precipitación del vapor de agua en el aire por efecto del enfriamiento es uno de los fenómenos más frecuentes y fáciles de observar (á lo menos en sus efectos) de cuan-

tos nos ofrece la atmósfera ambiente; la causa principal del rocío, las nieblas y las nubes, es la condensación del vapor de agua contenido en el aire, producida por un descenso de temperatura bajo el punto de saturación. En los capítulos de esta obra consagrados á la Meteorología volveremos á ocuparnos de estos fenómenos.

Hemos visto que ciertos cuerpos sólidos se transforman directamente en vapor sin pasar por el estado líquido. Enfriando por medio de procedimientos á propósito los vapores de estos cuerpos ó de otros licuados, se les puede también volver á su estado primitivo, el sólido, sin que se licúen, dándose el nombre común de *sublimación* á la doble operación que acabamos de definir. La ventaja que resulta de esta vuelta directa del vapor al estado sólido está en que se pueden obtener hermosos cristales del cuerpo que se experimenta. Véanse, según

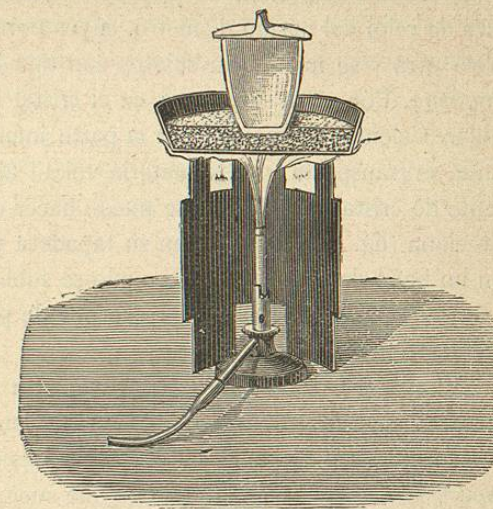


Fig. 596. — Sublimación de la alizarina

se pueden obtener hermosos cristales del cuerpo que se experimenta. Véanse, según Schutzenberger, algunos ejemplos de este sistema de cristalización, que da muy buenos resultados con respecto á las substancias que tienen una tensión de vapor apreciable á poca distancia sobre ó bajo su punto de fusión:

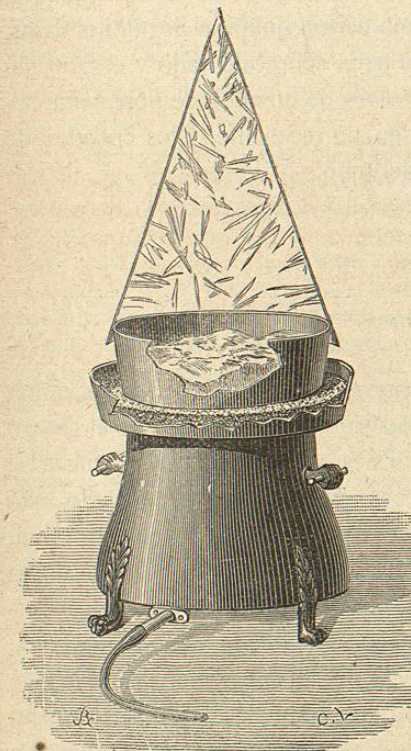


Fig. 597. — Sublimación del ácido benzoico y de la naftalina

punto á otro de las paredes de la vasija para producir el transporte. Así por ejemplo, el alcanfor, el yodo y el protocloruro de yodo, colocados en un frasco que tenga una de

resultados con respecto á las substancias que tienen una tensión de vapor apreciable á poca distancia sobre ó bajo su punto de fusión:

“Para conseguir buenos cristales, dice, es preciso hacer de modo que se rentueven y mantengan constantemente los vapores en un recinto, una parte de cuyas paredes conserva una temperatura inferior al punto de licuefacción. Cuanto más lento sea el fenómeno, mayores serán los cristales obtenidos. Las condiciones que se han de llenar son las siguientes: un compartimiento del recinto contiene el cuerpo sólido ó derretido que ha de servir de generador de vapores, conservándolo á una temperatura tan baja como sea posible, aunque suficiente para producir una volatilización lenta y continua. Los vapores se difunden, y al tropezar con las paredes más frías de otra parte del recinto, se condensan en ellas en forma de cristales que sirven de centros de atracción para los vapores renovados de continuo.

„Cuando el cuerpo tiene una tensión de vapor apreciable á la temperatura ambiente, basta una leve desigualdad de temperatura de un

sus caras vuelta hacia una ventana, se subliman poco á poco y forman depósitos cristalinos en esta cara, si la temperatura exterior es más baja que la de la habitación.

„Para la sublimación de pequeñas cantidades de materia se hace uso de dos cristales de reloj del mismo diámetro, cuyos bordes (fig. 595) se aplican exactamente uno sobre otro y se mantienen sujetos con una hoja de talco ú oropel con dos cortes á propósito. Pónese la substancia en el cristal inferior, el cual descansa sobre un disco anular. Calentando suavemente la parte inferior con un baño de arena ó de aire caliente, se transporta toda la materia volátil al cristal superior, que se tapiza interiormente de cristales. También se puede hacer esta operación en un pequeño crisol de porcelana (fig. 596) tapado con su tapadera y una hoja de papel de filtro, y calentado con un baño de arena. De este modo se sublima muy bien la alizarina, la antracena, la antraquinona y otros varios cuerpos de punto de fusión elevado y próximo al de volatilización.

„El aparato de la figura 597 sirve para la sublimación de la naftalina, del ácido benzoico, etc., en grande escala. Consiste en una marmita de hierro tapada con un cono de cartón ó de papel, en cuyas paredes internas se depositan los cristales. Si se desea evitar los productos aceitosos que suelen desprenderse de toda materia impura, basta tapar además la marmita con un papel de filtro poroso, pegándola á sus paredes. También se efectúa la sublimación en un frasco de fondo plano, en una retorta cuya parte inferior se calienta; los cristales se depositan en la parte superior ó en el gollete.

Hay substancias fijas, como el teluro, á las que no se puede sublimar directamente; pero se logra volatilizarlas haciendo pasar sobre el cuerpo convenientemente calentado una corriente gaseosa que no ejerza en él ninguna acción química. Según los casos, se emplean al efecto el ácido carbónico, el vapor de agua sobrecalentado y el hidrógeno. Para el teluro, se dirige una corriente lenta al través de un tubo de porcelana calentado al rojo, dentro del cual se coloca el cuerpo en un recipiente, y los cristales de teluro se depositan en las paredes de la parte fría del tubo.

II

LICUEFACCIÓN DE LOS GASES

En su notable *Memoria sobre la formación y constitución de la atmósfera* emitía Lavoisier la hipótesis de que un enfriamiento á propósito podría condensar el aire, ó cuando menos una parte de las substancias aeriformes que lo constituyen, hasta el punto de hacerlas pasar al estado líquido. A los pocos años de haber enunciado esta idea el gran químico, el amoníaco estaba liquidado. Por una parte, Guytón de Morveau conseguía este resultado bajando á -49° la temperatura de una redoma llena de dicho gas, merced á una mezcla de nieve y cloruro de calcio. Por otra parte, habiendo comprimido Van Marum á muchas atmósferas y bajo el recipiente de una máquina de compresión el gas amoníaco contenido en una probeta puesta sobre mercurio, vió que este líquido subía por ella llenándola enteramente. Lo que comunica un interés particular á estas dos primeras tentativas de licuefacción de los gases es que cada una de ellas nos proporciona un ejemplo de la aplicación de los dos métodos capaces de resolver el problema: el enfriamiento del gas y su compresión.

Mas á quien corresponde el honor de los primeros trabajos hechos por este concepto es á Faraday. El sabio físico inglés había obtenido ya en 1823 los siguientes gases

en estado líquido: cloro, ácido sulfúrico, ácido sulfhídrico, óxido de cloro, ácido carbónico, amoníaco, protóxido de ázoe y cianógeno. Del mismo modo liquidó el ácido clorhídrico Davy, quien, según parece, había sugerido á su discípulo y preparador el experimento que dió el cloro líquido (1).

El método de Faraday era tan sencillo como el aparato de que se servía, pero los experimentos exigían grandes precauciones, y á causa del riesgo que ofrecían las explosiones y las fracturas de las vasijas, cuidaba de ponerse guantes y de taparse el rostro con una careta para operar. Introducía en un tubo doblado en forma de V al revés las substancias propias para dar origen al gas que se proponía liquidar (2), las reunía en el extremo tapado y cerraba el otro extremo á la lámpara. Calentando luego la parte del tubo que contenía las materias introducidas, en tanto que la otra parte estaba metida en una mezcla frigorífica, el gas se desprendía; su tensión iba aumentando, y tan luego como pasaba de la tensión máxima correspondiente á la temperatura de la parte fría, empezaba la condensación, y el gas liquidado se acumulaba en el extremo sumergido en la mezcla frigorífica. Faraday medía la presión del gas con un pequeño

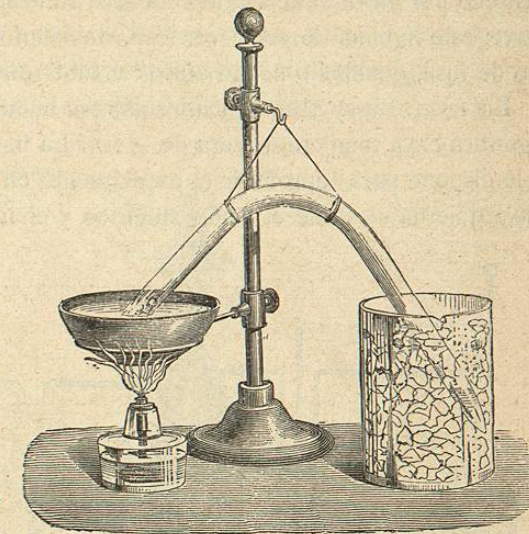


Fig. 598.—Aparato de Faraday para la licuefacción de los gases

(1) He aquí cómo refiere Tyndall este caso en su notable obra titulada *Faraday inventor*: „En los ratos de ocio que le permitían sus ocupaciones, Faraday se proponía siempre á sí mismo asuntos de estudio y de investigación. Así fué cómo, en la primavera de 1823, dió principio al estudio de una substancia que hasta entonces se había tomado por cloro sólido, pero en la cual había reconocido Davy en 1810 un hidrato de cloro, es decir, un compuesto de cloro y de agua. Faraday analizó este hidrato y escribió una nota sobre su composición, la cual leyó Davy, quien le aconsejó que calentara su hidrato bajo presión en un tubo sellado de vidrio. Hízolo así, y el hidrato entró en fusión á la temperatura de la sangre, el tubo se llenó de un gas amarillo y se vió que contenía dos líquidos. El doctor París entró por casualidad en el laboratorio mientras Faraday estaba operando, y habiendo visto el líquido aceitoso en el tubo, mojóse del joven químico por el poco cuidado que ponía en limpiar sus instrumentos. Cuando Faraday limó la punta del tubo, el contenido estalló y la materia aceitosa desapareció. A la mañana siguiente, el doctor París recibió estas dos líneas: „Muy señor mío: el aceite que vió V. ayer era decididamente cloro líquido.—Suyo afectísimo, M. Faraday.„ El gas se había liquidado bajo su propia presión. Faraday probó en seguida la compresión con una bomba, y logró también obtener cloro líquido.

„Davy añadió esta nota al acta que se publicó de este experimento: „Al aconsejar á M. Faraday que calentara el hidrato de cloro en un tubo cerrado, supuse que sucedería una de tres cosas: que se liquidaría en estado de hidrato, ó que se descompondría el agua, ó que el cloro se separaría en estado líquido.„ Además, Davy aplicó inmediatamente el método de compresión de los gases por sí mismos á la licuefacción del ácido clorhídrico. Faraday prosiguió sus experimentos y consiguió liquidar cierto número de gases clasificados hasta entonces entre los permanentes. En 1814 emprendió de nuevo este trabajo y ensanchó considerablemente sus límites.

(2) Por ejemplo, calentando ácido sulfúrico anhidro y mercurio, Faraday obtenía el gas sulfuroso; para el ácido sulfúrico, ponía sulfuro de antimonio y ácido clorhídrico; el carbonato de amoníaco y el ácido sulfúrico le daban ácido carbónico; la descomposición del nitrato de amoníaco bien seco, protóxido de ázoe; el cianuro de mercurio bien seco, cianógeno; el cloruro amoniacal de plata, amoníaco; el amoníaco y el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, etc. El grado de temperatura á la que era preciso elevar la parte calentada del tubo y el de frío á que estaba sometida la parte opuesta, variaban naturalmente según la naturaleza del gas que se había de producir ó de las substancias empleadas con tal objeto.

manómetro de aire, previamente graduado é introducido en el tubo. La densidad del líquido se medía aproximadamente con bolitas de vidrio, cuyo grado de penetración en líquidos de densidades diferentes se había comprobado de antemano.

Seis años antes de que Faraday hiciera el importante descubrimiento de la licuefacción de los gases, Despretz había conseguido liquidar la euclorina, haciendo pasar el gas seco por un tubo de vidrio rodeado de una mezcla frigorífica expuesta á un calor suave; este líquido, de color verdoso, había producido una detonación como la de un tiro de fusil, quedando hecho añicos el tubo que lo contenía.

En 1824, Bussy obtuvo ácido sulfuroso líquido, á la presión normal, con una mezcla frigorífica cuya temperatura era de -10° . La figura 599 representa el aparato tal como se le dispone para reproducir el experimento en las cátedras. En la redoma que se ve á la izquierda se pone el ácido sulfúrico y el metal (mercurio por lo común) que se

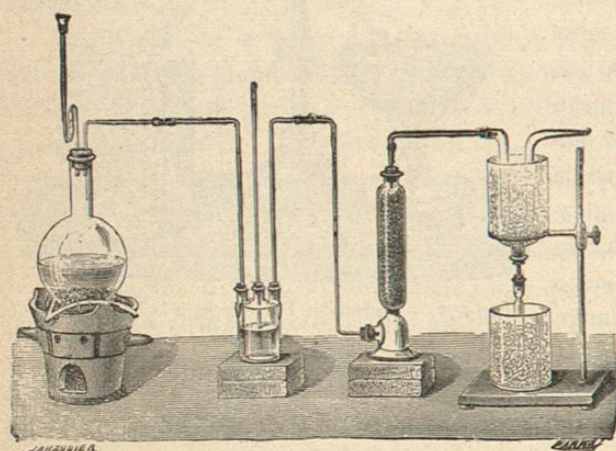


Fig. 599.—Aparato de Bussy para la licuefacción del ácido sulfuroso

calienta para hacer que se desprenda el gas. Este pasa primeramente á un frasco lavador y á una probeta que contiene cloruro de calcio. Seco y purificado así, va á parar á un tubo en forma de U metido en una mezcla frigorífica (hielo y sal marina ó cloruro de calcio), donde se enfría, condensa y liquida. De allí se le recoge en un globo metido también en una mezcla frigorífica. Por lo común se le conserva en tubos cerrados á la lámpara ó en botellas parecidas á las que sirven para el agua de Seltz; como á la temperatura de $+15^{\circ}$ á 20° la tensión del gas sólo es de 2 á 3 atmósferas, la resistencia de las vasijas de que hablamos es muy suficiente para que no haya que temer rotura alguna.

Habiéndose utilizado los gases liquidados, y en especial el ácido carbónico, para producir grandes descensos de temperatura, ha habido que discurrir procedimientos á propósito para obtenerlos en regulares cantidades y aparatos de solidez excepcional. Thilorier inventó en 1835 el aparato que, modificado convenientemente, sirve todavía para producir ácido carbónico líquido.

Este aparato se compone de dos partes principales. La primera es el *generador*, vasija herméticamente cerrada, en la que se forma el gas ácido carbónico por la reacción del sulfúrico sobre el bicarbonato de sosa. La segunda parte, el *recipiente ó receptor*, es una vasija semejante á la primera, á la que pasa el ácido carbónico por vía de destilación y en la cual puede acumularse el producto de una serie de operaciones sucesivas.

En un principio, las paredes de estas vasijas eran de hierro fundido muy gruesas, pero el terrible accidente que costó la vida á Hervy (1) hizo proscribir el uso de este

(1) "El 29 de diciembre de 1840 se había preparado el experimento de Thilorier para una lección de química en la Escuela de Farmacia de París, y Hervy, preparador de la cátedra, se había quedado solo junto al aparato. De pronto resonó una formidable detonación, y habiendo acudido los profesores, que estaban en una habitación contigua, encontraron al desdichado joven tendido en el suelo y mutilado por los fragmentos

metal peligroso, y se le sustituyó con cobre forrado interiormente de plomo para evitar la acción del ácido sulfúrico. Esta especie de calderas, cuya forma es la de cilindros terminados en casquetes esféricos, están rodeadas de zunchos y flejes de hierro forjado, con lo cual se ha dado á los dos aparatos, generador y receptor, una seguridad á toda prueba. Uno y otro están cerrados con tapones de tornillo horadados en el sentido de sus ejes, y provistos de tubos de llave RR, que pueden comunicar entre sí por otro tubo de cobre *t*. Los dos recipientes están suspendidos entre las puntas de soportes de palastro, lo cual permite hacerlos oscilar alrededor de un eje horizontal, disposición necesaria únicamente para el cilindro que se emplea como generador.

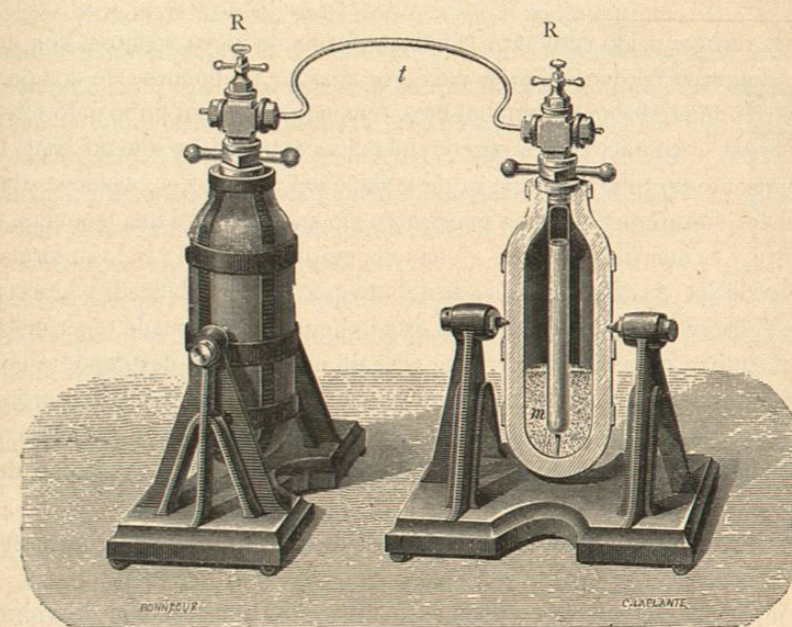


Fig. 600.—Aparato de Thilorier para la licuefacción en grande del ácido carbónico

Cuando se quiere hacer una preparación de ácido carbónico líquido con el aparato Thilorier, se quita el tapón del generador y se introducen en él 1,800 gramos de bicarbonato de sosa con 4 lit,5 de agua á 35° ó 40° , y luego una vasija cilíndrica con un kilogramo de ácido sulfúrico concentrado. Este cilindro, que descansa por una punta en el fondo y en el eje del generador, permanece vertical mientras éste lo está, de suerte que no hay contacto alguno entre el ácido y el bicarbonato de sosa *m*. Apretando entonces el tapón y cerrando la llave de comunicación con el tubo *t*, se inclina el generador de modo que se le haga perder la dirección horizontal. En virtud de este movimiento de báscula repetido muchas veces, el ácido se esparce sobre la sal, y la reacción se manifiesta instantáneamente.

Por lo regular bastan diez minutos á lo sumo para el desprendimiento completo del gas. Entonces se abren las llaves, y el ácido carbónico, cuya tensión llega en el generador hasta 75 atmósferas (para una temperatura de 30°), se precipita en el receptor, donde se condensa en virtud de la diferencia de temperatura y por consiguiente de la de tensiones. Si el receptor está á 15° , como la tensión máximum del ácido carbónico

del recipiente que había cedido á la enorme presión del gas desprendido. Transportado Hervy al hospital después de este percance, hubo de sufrir la amputación de ambas piernas, mas á pesar de los cuidados que se le prodigaron, murió á los tres días." (P. Deleveau, *La materia y sus transformaciones.*)

á esta temperatura es de 50 atmósferas, la diferencia será de 25. Así es que basta un minuto para que la destilación del gas producido sea completa y para que el gas del generador haya pasado al estado líquido en el receptor.

Haciendo cinco ó seis veces esta operación, se reúnen fácilmente dos litros de ácido carbónico líquido. El receptor está, pues, en gran parte lleno de este último, sobre el cual pesa una atmósfera gaseosa de una tensión de 50 atmósferas. Si se abre entonces la llave, el líquido sale con gran violencia al exterior; la corriente gaseosa que de ello resulta produce un considerable descenso de temperatura; una parte del líquido se solidifica á causa de este frío intenso, y sobre el paso del chorro se ve una nubecilla blanca.

Se puede recoger ácido carbónico sólido en forma de nieve vedijosa, con una caja de construcción especial que Thilorier unía á su aparato. Compónese de dos partes separadas que encajan fácilmente una en otra, teniendo cada cual un mango forrado de paño para evitar el contacto de las paredes metálicas extraordinariamente frías. La caja se ajusta mediante un tubo á una pieza de la llave del receptor, y cuando se abre ésta, el chorro de ácido carbónico líquido penetra en la caja, da contra una lengüeta, se evapora en parte y se solidifica el resto, á una temperatura de -78° . Bajo su forma sólida ó de nieve vedijosa, el ácido carbónico tiene muy poca conductibilidad, y gracias á esto se le puede conservar más tiempo que en estado líquido. Se le puede tener en la mano sin inconveniente, á causa de la corriente gaseosa que de él se desprende é impide el contacto (del mismo modo que el vapor en el fenómeno de calefacción); pero si se le comprime contra la piel haciendo el contacto íntimo, se experimenta una sensación dolorosa parecida á la que causa una quemadura, y la piel conserva señales de desorganización como las producidas por ésta.

En 1861, Loir y Drión obtuvieron ácido carbónico á la presión de la atmósfera. He aquí cómo procedían:

“Si se introduce amoníaco, escriben estos físicos, en una redoma de vidrio, y se pone el interior de esta redoma en comunicación con una buena máquina neumática por medio de una vasija que contenga coke impregnado de ácido sulfúrico, la temperatura del líquido baja rápidamente á los primeros movimientos del émbolo. Este líquido empieza á solidificarse á los -81° ; en breve se congela en masa, y si con la máquina neumática se puede reducir la presión hasta un milímetro de mercurio próximamente, la temperatura del amoníaco sólido baja todavía algunos grados y llega á $-89,5$. Este límite basta para producir la licuefacción del ácido carbónico á la presión de la atmósfera: haciendo pasar una corriente de gas carbónico seco por un tubo en forma de U metido en el amoníaco, hemos visto que el gas se liquidaba en efecto; pero como la temperatura obtenida es inferior en pocos grados á la que corresponde á la saturación, no se obtiene más que una licuefacción escasa.”

Haciendo intervenir en el mismo experimento, oportunamente modificado, una presión de 3 á 4 atmósferas, da en muy poco tiempo grandes cantidades de ácido carbónico sólido. Prodúcese el gas calentando bicarbonato de sosa bien seco en un matraz de cobre rojo, y pasa por un tubo cerrado á una campana invertida llena de amoníaco que se enfría como antes por la evaporación en el vacío. Un manómetro de aire comprimido marca la tensión del gas en el matraz y en el tubo. Al poco rato se ven aparecer en las paredes del tubo que penetra en el amoníaco cristales transparentes cuya masa aumenta con rapidez, llegando al cabo de una hora á unos 25 gramos. “El ácido carbónico sólido obtenido en las condiciones que hemos dado á conocer, dicen Drión y

Loir, se presenta en forma de masa incolora, con la transparencia del hielo. Se la desprende fácilmente de las paredes del tubo condensador con una varilla de vidrio, y entonces se divide en gruesos cristales de apariencia cúbica y de 3 á 4 milímetros de lado. Estos cristales, puestos al aire libre, recobran poco á poco el estado gaseoso; se evaporan sin dejar residuo alguno. Si se les pone en la mano, no se experimenta ninguna sensación de calor ni de frío; cuesta trabajo cogerlos con los dedos, pues á la menor presión se escapan como si estuviesen envueltos en una materia eminentemente untuosa. Cuando se consigue sujetar uno de ellos entre el pulgar y el índice, no tarda en producir una quemadura insoportable.”

El ácido carbónico nevoso, mezclado con un líquido que no se combine químicamente con él, como el éter, sufre una evaporación muy rápida á causa del aumento de conductibilidad que le da el líquido interpuesto: la substancia pastosa así formada constituye una mezcla frigorífica de gran energía. Bajo el recipiente de la máquina neumática su evaporación es todavía más rápida, pudiéndose bajar también la temperatura á -100° . Con esta mezcla se congela en pocos minutos un kilogramo de mercurio, y metiendo en ella un tubo herméticamente cerrado lleno de ácido carbónico líquido, se solidifica éste en forma de masa vítrea perfectamente transparente.

Antes de pasar á la descripción de los experimentos recientes que han puesto término á la demostración, tan felizmente comenzada por Faraday, de la posibilidad de liquidar los gases tenidos hasta entonces por permanentes, digamos una palabra acerca del aparato construido en 1844 por M. Natterer, ilustrado profesor de la universidad de Viena, para la compresión y la licuefacción de los gases.

Con este aparato, cuya sección está representada en la figura 601, se pueden comprimir mecánicamente los gases en un recipiente donde se liquidan en virtud de la doble influencia de la presión y del enfriamiento. Basta una simple ojeada á la figura para comprender cómo funciona el aparato. En una vasija que contenga una mezcla de hielo y sal se introduce un recipiente metálico de paredes gruesas en forma de pera prolongada, que comunica por su parte inferior con un largo cuerpo de bomba cilíndrico en el cual funciona un émbolo macizo; el orificio de comunicación tiene una válvula que se abre de abajo arriba. El gas llega por un tubo lateral, y el juego de la bomba lo rechaza al recipiente. Un ancho manguito por el cual se hace pasar una corriente de agua fría absorbe el calor desprendido por la compresión en el cilindro.

M. Natterer ha liquidado así el ácido carbónico y el protóxido de ázoe.

Todos los gases de que hemos hablado hasta ahora forman líquidos incoloros, excepto el cloro que da un líquido amarillo aceitoso. Acabamos de ver que el ácido sulfuroso se solidifica á -79° ; entonces presenta el aspecto de copos blancos cristalinos. El ácido sulfhídrico se solidifica también á $-85,5$, formando una masa transparente; el cianógeno á -40° , formándola radiada y cristalina de aspecto de hielo; por último, el protóxido de ázoe toma también el estado sólido á 100 grados bajo cero. Pero aún no se ha podido solidificar el cloro ni el ácido clorhídrico.

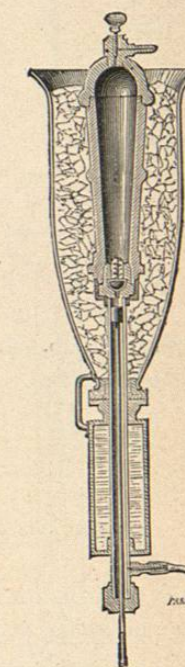


Fig. 601.—Aparato de Natterer para la compresión y la licuefacción de los gases.