ANALES

DE

QUÍMICA Y FARMACIA

FÍSICA É HISTORIA NATURAL.

NUM. 30. **15 de Marzo de 1868.** **AÑO II.**

QUÍMICA GENERAL Y ANALÍTICA.

Interpretacion algebráica de las reacciones químicas.

(Conclusion.)

Pongamos otro ejemplo. El vapor de agua, pasando sobre el hierro candente, se descompone, produciendo óxido ferroso-férrico é hidrógeno; pero

$$HO + Fe < Fe_3O_4 + H;$$

luego un solo equivalente de agua obrando sobre otro de hierro no basta para explicar la reaccion. El problema, pues, pudiera enunciarse de este modo: «Averiguar los equivalentes de agua y de hierro que deben reaccionar á la temperatura del calor rojo para que resulten óxido ferroso-férrico é hidrógeno.»

Llamemos

x los equivalentes de HO
z los de Fe
y los de Fe_3O_4 formado
u los de H desprendido,

y deberá verificarse que

$$xHO + zFe = yFe_3O_4 + uH.$$

Es indudable que en x equivalentes de HO hay x equivalentes de H; y como este elemento es el que aparece en el segundo miembro de la igualdad representado por un número de equivalentes igual á u, la primera ecuacion será

$$x = u.$$

En los mismos x de HO tenemos x de oxígeno, el cual se emplea en formar, combinándose con el hierro, el Fe_3O_4; luego

$x = 4y$ es la segunda ecuacion, y
$z = 3y$ la tercera, que expresa

la igualdad que debe resultar entre z equivalentes de hierro del primer miembro, y tantas veces Fe_3 como unidades valga y, que se encuentra en el segundo.

Resultan de lo dicho las tres ecuaciones

$$x = u$$
$$x = 4y$$
$$z = 3y.$$

Dando á x el valor 1, los valores de las cuatro incógnitas, son:

$$x = 1$$
$$u = 1$$
$$y = {}^1/_4$$
$$z = {}^3/_4;$$

y haciendo que estos valores sean números enteros, tendremos:

$$x = 4$$
$$u = 4$$
$$y = 1$$
$$z = 3.$$

Si en la igualdad

$$x\text{HO} + z\text{Fe} = y\text{Fe}_3\text{O}_4 + u\text{H}$$

ponemos en vez de las incógnitas los valores hallados, resulta

$$4\text{HO} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 = 4\text{H}.$$

que es la relacion entre los equivalentes de agua y hierro que deben obrar para producir la reaccion indicada.

Apliquemos esta misma doctrina á la extraccion del óxido nítrico (deutóxido de ázoe), prescindiendo de formular el agua, porque no interviene directamente en la reaccion, y sirvámonos, para producir aquel cuerpo, del ácido nítrico y del cobre:

$$x\text{Cu} + z\text{NO}_5\ \text{Aq} = y\text{NO}_5\ \text{CuO}\ \text{Aq} + u\text{NO}_2.$$

Sigamos el método explicado en los casos anteriores, y estableceremos las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} x &= y \text{ con relacion al cobre} \\ z &= y + u \text{ id. al nitrógeno} \\ 5z &= 6y + 2u \text{ id. al oxígeno.} \end{aligned}$$

Sea

$$\begin{aligned} x &= 1, \text{ y entonces tambien} \\ y &= 1. \end{aligned}$$

Quedan las dos ecuaciones

$$\begin{aligned} z &= 1 + u \\ 5z &= 6 + 2u, \end{aligned}$$

que nos dan

$$\begin{aligned} u &= {}^1/_3 \\ z &= {}^4/_3; \end{aligned}$$

luego los cuatro valores, son:

$$\begin{aligned} x &= 1 \\ y &= 1 \\ u &= {}^1/_3 \\ z &= {}^4/_3. \end{aligned}$$

Convirtiéndolos en números enteros, resultan

$$\begin{aligned} v &= 3 \\ y &= 3 \\ u &= 1 \\ z &= 4; \end{aligned}$$

y sustituyendo estos valores en la igualdad propuesta, será:

$$3\text{Cu} + 4\text{NO}_5,\ \text{Aq} = 3\text{NO}_5\ \text{CuO}\ \text{Aq} + \text{NO}_2.$$

Cuarto ejemplo. Es notorio que el ácido nítrico de cierta concentracion, obrando sobre el zinc, forma nitrato de zinc y nitrato amónico. Tratemos de averiguar entre qué número de equivalentes de zinc, ácido nítrico y agua puede verificarse esta reaccion; y bueno será indicar al paso, que aquí el sistema de tanteos habia de ser mas largo y difícil que el de las ecuaciones, que vamos á emplear.

Establezcamos la igualdad

$$x\mathrm{Zn} + z\mathrm{NO_5} + y\mathrm{HO} = u\mathrm{NO_5\ NH_4O} + v\mathrm{NO_5\ ZnO},$$

y de ella sacaremos las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} x &= v \text{ con relacion al zinc} \\ z &= 2u + v \text{ id. al nitrógeno} \\ 5z + y &= 6u + 6v \text{ id. al oxígeno} \\ y &= 4u \text{ id. al hidrógeno.} \end{aligned}$$

Dando á x el valor 1, tambien

$$v = 1,$$

y quedan las tres ecuaciones

$$\begin{aligned} z &= 2u + 1 \\ 5z + y &= 6u + 6 \\ y &= 4u, \end{aligned}$$

cuyas incógnitas toman los valores de

$$\begin{aligned} u &= {}^1/_8 \\ y &= {}^4/_8 \\ z &= {}^{10}/_8, \end{aligned}$$

siendo

$$\begin{aligned} x &= 1 \\ v &= 1, \end{aligned}$$

que representan los valores de las cinco incógnitas; y haciéndolos enteros, serán:

$$\begin{aligned} u &= 1 \\ y &= 4 \\ z &= 10 \\ x &= 8 \\ v &= 8. \end{aligned}$$

En efecto,

$$8Zn + 10NO_5\ Aq + 4HO = NO_5NH_4O + 8NO_5\ ZnO + Aq,$$

explica lo que nos habíamos propuesto, haciendo distincion del agua que toma parte en los compuestos resultantes, de la que es indiferente á esta reaccion, y que representamos por Aq.

A los ejemplos propuestos añadiríamos otros muchos, si no creyéramos que bastan los ya resueltos para que se comprenda la utilidad que ofrece á la interpretacion de las reacciones químicas el uso de un cálculo tan sencillo como el que acabamos de emplear; pero ántes de poner fin á este artículo, conviene advertir que el método de las ecuaciones nos anuncia, además de los casos en que la reaccion es cierta, aquellos en que por no conocer exactamente la naturaleza de los cuerpos que se producen, suele admitirse la formacion de algunos que, puestos en ecuacion, dan para una ó mas incógnitas valores negativos, lo que es una prueba evidente de que semejantes cuerpos no existen en las condiciones en que la reaccion se verifica.

El Algebra, pues, sirve hoy de auxiliar poderoso á la Química, y debemos esperar que intervenga mas adelante en la resolucion de otras cuestiones, no menos curiosas é interesantes que la interpretacion de las reacciones, cuyo método, tan exacto como ingenioso, acabamos de exponer.

José Ramon de Luanco.

Descomposicion de los sulfatos por la temperatura.

Segun experiencias recientes de Mr. Boussingault, resulta que los sulfatos de cal, de magnesia y óxido de plomo, entran en descomposicion al calor blanco, y que por consiguiente en los análisis su calcinacion se debe efectuar á una temperatura poco elevada; y aunque los elementos de los sulfatos de barita y de estronciana no se disocian rápidamente sino á la temperatura de la fusion del hierro, es indispensable usar de la misma precaucion cuando se los calcina, porque parece indudable que la descomposicion de estos sulfatos empieza ya á manifestarse á un grado de temperatura in-

ferior á este punto. En cuanto á la volatilizacion de los sulfatos alcalinos, debe de tomarse en consideracion cuando se trata de definirlos en las cenizas de los vegetales, puesto que incinerándolos á una temperatura muy elevada hay una pérdida notable de sales alcalinas, particularmente de sales de potasa, que son mas volátiles que las sales á base de sosa.

Estudio crítico de los diversos métodos empleados para conocer la riqueza del bióxido de manganeso natural.

I.

En todas las obras de Química, tanto analítica como sintética, se dá un lugar preferente á la cuestion de que tratamos, pues tiene á no dudarlo gran importancia química é industrial, contituyendo el objeto de la *Manganimetría*. Determinar cuantitativamente el bióxido de manganeso puro contenido en el mineral conocido con el nombre de *pirolusita*, ha sido objeto del estudio de algunos químicos distinguidos, los cuales han suministrado á la ciencia diversos métodos para llegar á la resolucion de un problema de la importancia del presente. El sobreóxido de manganeso, tan necesario al químico en su laboratorio en la obtencion del cloro, del oxígeno, de algunas sales, y de utilidad tan grande en la industria de los hipocloritos decolorantes y del vidrio, encuéntrase impurificado por diversas sustancias, entre las cuales pueden citarse el fluoruro y carbonato cálcicos, óxido y sulfato báricos, óxido férrico, sesquióxido mangánico, arcilla y agua. Gay-Lussac, Levol, Fresenius y Will, Astley Price y algunos otros, han dado procedimientos para determinar la riqueza en peróxido de las manganesas del comercio; el exámen crítico de estos diversos métodos es el objeto de estas líneas.

Antes de describir detalladamente cada uno de los métodos que se han propuesto para resolver el problema de la Manganimetría, indicaremos algunos caractéres del sobreóxido ó bióxido de manganeso. Cuerpo de color negro que se encuentra en la naturaleza en los terrenos de cristalizacion, y abundante en varias provincias de España, siendo las mas notables las de Huelva y Teruel, por

mas que los autores extranjeros no citen (1) nuestras manganesas, y solo hagan mencion en sus obras de los análisis de las de Alemania, Inglaterra, Mayence, etc., etc. Suele á veces presentarse cristalizado en prismas octógonos mas ó menos modificados, ó en masas fibrosas, de lustre acerado, y siempre de poca dureza, que generalmente es inferior á la del carbonato cálcico.

Bajo el punto de vista electro-químico, ofrece la particularidad de electrizarse negativamento cuando se le pone en contacto con otros metales. Al calor rojo naciente se descompone en gas oxígeno y óxido mangánico, y si aumenta la temperatura se trasforma en óxido manganoso mangánico con produccion de mas cantidad de oxígeno. Un kilógramo de peróxido de manganeso puro, puede producir 69 litros de oxígeno, cuya propiedad puede tambien servirnos para determinar su riqueza. Los ácidos ejercen sobre él acciones muy notables, en las que se hallan fundados algunos de los métodos manganimétricos que luego indicaremos. El ácido sulfúrico concentrado y en frio no ejerce accion sobre él; por la accion del calor desprende la mitad del oxígeno que contiene, y forma sulfato manganoso. Tambien diluido, mezclado con materias orgánicas, puede, bajo la influencia del calor, atacar al bióxido de manganeso. El ácido oxálico es parcialmente descompuesto por el peróxido de manganeso; fórmase oxalato manganoso, y se desprende ácido carbónico: un equivalente de peróxido produce cuatro volúmenes de ácido carbónico. El ácido sulfuroso reacciona sobre él y forma una mezcla de hiposulfato y sulfato manganoso. El ácido fosfórico ordinario, ó sea trihidratado, cuando tiene una consistencia de jarabe, disuelve en caliente el bióxido de manganeso y forma una masa de un hermoso color azul, que por enfriamiento lo adquiere purpúreo. El ácido clorhídrico le disuelve con desprendimiento de cloro y formacion de cloruro manganoso. Calentado el peróxido de manganeso con la potasa en presencia del aire ó de un cuerpo oxidante, trasfórmase por completo en manganato potásico.

Al soplete comunica al vidro comun y al borax fundido un color violado mas ó menos intenso, segun la cantidad de óxido.

---

(1) En el año de 1867 se han exportado de nuestro país, en su mayor parte á Inglaterra, mas de 120.000 quintales métricos de manganesa de una riqueza siempre superior al 70 por 100: gran número de ensayos de estos minerales se han hecho en nuestro laboratorio, habiendo obtenido en algunos casos mas de 90 por 100 de bióxido de manganeso.

(Nota de la Redaccion.)

II.

Expuestas las anteriores consideraciones, estamos ya en el caso de tratar exclusivamente de la cuestion que nos ocupa. Lo primero que deberemos examinar en una manganesa, despues de sus caractéres físicos, es la cantidad de agua que contiene en cien partes, para lo cual se opera del modo siguiente: Despues de haberla reducido á polvo fino, se deseca completamente á 100° y se introduce en un matracito pesado de antemano. El matraz lleno de peróxido de manganeso bien desecado, se pesa de nuevo; se estira en punta á la lámpara, próximamente á $0^{m},015$ de la parte esferiodal, y se encorva al mismo tiempo. Se pesa de nuevo el aparato y se pone en comunicacion con un tubo de cloruro cálcico pesado anteriormente, de modo que el extremo del tubo ajuste herméticamente á éste, por medio de un buen corcho. Dispuesto así el aparato, se calienta la parte esférica del matraz por medio de una lámpara de alcohol, y toda el agua del peróxido y una porcion de su oxígeno se desprenden. Separadas las piezas del aparato y pesadas aisladamente, nos producen los resultados que buscamos: el aumento de peso del tubo de cloruro cálcico nos indica la cantidad de agua contenida en el peróxido que ha sido absorbida por el cloruro, sustancia que, como es sabido, posee gran afinidad para el agua.

Determinada por este procedimiento la cantidad de agua, hay necesidad de apreciar, tambien cuantitativamente, el peróxido de manganeso. El primero de los métodos que con este objeto se citan, es el debido á Gay-Lussac, fundado en la accion que ejerce el ácido clorhídrico sobre el peróxido de manganeso de producir cloro y examinar la cantidad de éste que suministra una manganesa dada. Diversos datos han demostrado experimentalmente que $3^{gr},98$ de peróxido de manganeso disueltos en ácido clorhídrico dan exactamente un litro de cloro á la temperatura y presion ordinarias; de consiguiente, 1.000 gramos producirán $251^{lits},23$. El aparato que se usa para verificar los ensayos por este método, se compone de un matracito de 5 centímetros de diámetro próximamente, destinado á contener el peróxido de manganeso y ácido clorhídrico, y un tubo largo ligeramente encorvado que penetra por el cuello de otro matraz: este tubo se halla adaptado al matracito con el auxilio de un buen corcho. El segundo matraz está lleno hasta su cuello de una disolucion de potasa que marca 200 grados alca-

limétricos. Cuando se desea hacer el ensayo, se toma un fragmento que represente el valor medio de la masa; se reduce á polvo, se pesan 3gr,98, que se introducen en el matraz primero de que hablamos, y acto contínuo se añaden de 25 á 30 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado fomenta y puro, exento principalmente de ácido sulfuroso; se tapa perfectamente el matraz con el corcho, que lleva unido un tubo sumergido en la disolucion potásica. Caliéntase entónces la mezcla de ácido clorhídrico y manganeso, el cloro se desprende y se disuelve en el líquido alcalino. El aire del aparato debe eliminarse por intervalos, separando el tubo que entra en la disolucion potásica, no sin haber ántes agitado ésta, con objeto de que disuelva hasta las últimas porciones de gas cloro que pudieran haber quedado sin ser absorbidas. Elévase gradualmente la temperatura hasta hacer hervir el líquido, con objeto de hacer desprender todo el cloro, y se separa el tubo de comunicacion de los dos matraces, evitando de esta manera la absorcion.

La disolucion potásica que ha recibido el cloro se vierte en un matraz de la capacidad de un litro y se lava cuidadosamente, añadiendo despues agua destilada hasta completar el volúmen de un litro, y este líquido se ensaya por los medios clorométricos conocidos. Si el ensayo demuestra tener la disolucion 80 grados clorométricos, es que la manganesa sometida al ensayo contenia 80 por 100 de peróxido de manganeso. Las manganesas que se encuentran en el comercio contienen de 65 á 70 por 100.

Cuando el manganeso se encuentra al estado de sesquióxido, una parte del ácido clorhídrico es convertida en cloro; los carbonatos, la barita y el óxido de hierro neutralizan una cantidad correspondiente de ácido. Para conocer el valor de una manganesa, es, pues, necesario, no solo saber la cantidad de cloro que puede producir, sino tambien el ácido clorhídrico saturado por los cuerpos extraños. Hé aquí el procedimiento de Gay-Lussac: se disuelven 3gr,98 de óxido de manganeso en 25 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico, y se determina por el procedimiento ordinario la riqueza de la manganesa. Para obtener la cantidad de ácido clorhídrico libre, se satura la disolucion con un líquido graduado de carbonato sódico, y se reconoce que la saturacion es completa cuando el precipitado de carbonato manganoso que se forma primero empieza á no disolverse. La solucion alcalina empleada representa la cantidad de ácido clorhídrico libre. Si se conoce el valor de la man-

ganesa, y por consiguiente el peso del ácido clorhídrico necesario para descomponer el peróxido, puede calcularse la cantidad de ácido clorhídrico que los cuerpos extraños han absorbido. Se han publicado diversos análisis de muchas manganesas practicados por este medio; pero solo citaremos el de la manganesa de Alemania en masa cristalina, que es el siguiente:

Cloro obtenido.....	95°,2 =	167°,3	de ácido.
Carbonato sódico empleado para la saturacion.....	72 ,0 =	79 ,0	»
Pérdida ó ácido que ha desaparecido.....		3 ,0	»
		250 ,2	

Se pueden dosificar aproximadamente los óxidos y carbonatos extraños contenidos en las manganesas, con el auxilio de una disolucion de ácido clorhídrico suficientemente diluido para que no ataque el peróxido de manganeso.

(Se continuará.) JOAQUIN OLMEDILLA Y PUIG.

FÍSICA GENERAL.

TERMODINÁMICA.

CAPÍTULO II.

(Continuacion).

Coeficientes específicos.

27. Desde luego se prevé que la resolucion de todos, ó de la mayor parte de los problemas de la Termodinámica, dependerá de la determinacion de estos seis coeficientes específicos. Y en efecto, ellos expresan la ley de los incrementos, ó en general de las variaciones de p, v, t, al dar ó sustraer calor al cuerpo que se considere:

es decir, que por medio de estos coeficientes podremos seguir paso á paso, y elemento por elemento, los cambios que experimenten las tres variables fundamentales p, v, t, y por lo tanto podremos hallar los valores finales que adquieran bajo la influencia del calor.

Verdad es que dichos coeficientes solo expresan la ley de las variaciones infinitamente pequeñas, es decir, la ley diferencial; pero el cálculo enseña cómo se pasa de los incrementos á los valores finitos, y de las ecuaciones diferenciales á las ordinarias: además, sustituyendo á incrementos infinitamente pequeños, incrementos muy pequeños, son suficientes á veces las ecuaciones diferenciales para la resolucion práctica de los problemas.

Por otra parte, desde el momento en que conozcamos cómo varían en una serie de cambios de estado la presion y el volúmen, podremos conocer (N. 20) el trabajo externo; luego en el último análisis la determinacion de dichos *seis coeficientes nos permite calcular los efectos mecánicos debidos al calor.*

28. *Relaciones entre los seis coeficientes.* Los seis coeficientes C^{p}_{t}, C^{p}_{v}, C^{v}_{t}, C^{v}_{p}, C^{t}_{p}, C^{t}_{v}, no son independientes: por el contrario, siempre es posible expresar *cuatro* de ellos en funcion de los otros dos, con tal que se conozca la relacion general $p = f(v, t)$. Y en efecto, dos de ellos, por ejemplo C^{t}_{v}, C^{v}_{t}, bastan para determinar los valores sucesivos de v, t, y la ecuacion $p = f(v, t)$ los de p; luego todos los coeficientes restantes están implícitamente determinados. Detengámonos sobre este punto.

1.° Sabemos que C^{t}_{v}, expresa la cantidad de calor necesaria para que un cuerpo, cuya temperatura es constante, reciba en su volúmen el incremento 1; y que por lo tanto, al incremento dv corresponderá la cantidad de calor

$$dQ = C^{t}_{v}\, dv.$$

Pero como v y p están enlazadas por la ecuacion fundamental $p = f(v, t)$, al incremento dv, y suponiendo t constante, corresponderá el incremento dp de presion, determinado por

$$dp = \frac{dp}{dv}\, dv,$$

en que $\frac{dp}{dv}$ representa la derivada parcial de $p = f(v, t)$ con relacion á v.

Es decir, en resúmen, que la cantidad de calor dQ ó $C^{t}_{v}\, dv$, al mismo tiempo que produce un incremento dv en el volúmen, determina un aumento dp en la presion; luego el calor necesario para aumentar la presion en 1, siendo constante la temperatura, será

$$\frac{C^{t}_{v}\, dv}{dp} = \frac{C^{t}_{v}}{\frac{dp}{dv}}.$$

Ahora bien, esta cantidad es precisamente la que hemos designado por C^{t}_{p}; luego tendremos

$$C^{t}_{p} = \frac{C^{t}_{v}}{\frac{dp}{dv}}. \quad (1)$$

Dicha ecuacion determina el coeficiente C^{t}_{p} en funcion de C^{t}_{v} y de la derivada principal $\frac{dp}{dv}$. Segun las notaciones de Saint-Robert, seria

$$P = M \frac{1}{\frac{dp}{dv}}.$$

2.° Análogamente, puesto que C^{v}_{t} expresa la cantidad de calor que seria necesaria para aumentar la temperatura del cuerpo en 1 unidad, si la ley constante de crecimiento fuese la del primer ins-

tante, resulta que para aumentar dicha temperatura en $d\,t$ será preciso que se le dé la cantidad de calor

$$d\,Q = C^{v}_{t}\,d\,t.$$

Pero siendo v constante, no puede variar t sin que varíe p; luego $d\,Q$ producirá un aumento de presion $d\,p$ deducido de la diferenciacion de $p = f(v, t)$; así

$$C^{v}_{p} = \frac{C^{v}_{t}\,d\,t}{d\,p} = \frac{C^{v}_{t}}{\frac{d\,p}{d\,t}}; \quad (2)$$

ó segun la notácion de Saint-Robert,

$$X = N\,\frac{1}{\frac{d\,p}{d\,t}}.$$

3.° Supongamos que la presion p permanece constante, y que el volúmen aumenta la cantidad $d\,v$: para ello se necesitará comunicar al cuerpo la cantidad de calor

$$d\,Q = C^{p}_{v}\,d\,v,$$

y el cuerpo habrá pasado de la presion p y el volúmen v, á la misma presion p con otro volúmen distinto $v + d\,v$ (variando naturalmente la temperatura). Pero al estado definido por p y $v + d\,v$ podemos pasar tambien por dos cambios sucesivos: 1.°, suponiendo que p pasa á $p + d\,p$, y v á $v + d\,v$, quedando t constante; 2.°, suponiendo que $p + d\,p$ vuelve á p, quedando $v + d\,v$ constante, para lo cual será preciso que t se convierta en $t + d\,t$.

Para que se verifique el primero de estos cambios, será preciso comunicar al cuerpo una cantidad de calor representada por

$$C^{t}_{v}\,d\,v;$$

para que se verifique el segundo, la cantidad de calor que deberemos comunicar al cuerpo será

$$C_t^v \, d\,t;$$

y la cantidad total de calor

$$C_v^t \, d\,v + C_t^v \, d\,t.$$

Luego el valor de $d\,Q$ y el precedente deben ser iguales, y obtendremos la relacion

$$C_v^p \, d\,v = C_v^t \, d\,v + C_t^v \, d\,t. \qquad (a)$$

Observemos que $d\,v$ y $d\,t$ son variaciones de v y t que corresponden á un valor constante de p, es decir, que deberán satisfacer á la condicion

$$d\,p = o = \frac{d\,p}{d\,v} \, d\,v + \frac{d\,p}{d\,t} \, d\,t. \qquad (b)$$

Dividiendo la ecuacion (a) por $d\,v$, y sustituyendo por $\frac{d\,t}{d\,v}$ el valor deducido de la ecuacion (b), tendremos

$$C_v^p = C_v^t - C_t^v \frac{\frac{d\,p}{d\,v}}{\frac{d\,p}{d\,t}}, \qquad (3)$$

ó segun la notacion de Saint-Robert,

$$Y = M - N \frac{\frac{d\,p}{d\,v}}{\frac{d\,p}{d\,t}}.$$

4.° Porúltimo, un cuerpo dado puede pasar de (t, p) á $(t + d\,t, p)$

de dos maneras: *primero*, comunicándole una cantidad de calor determinada por

$$d\,Q = C^{p}_{t}\,d\,t;$$

segundo, haciéndole pasar de (t, v) á $(t, v + d\,v)$, para lo cual será preciso comunicarle la cantidad de calor $C^{t}_{v}\,d\,v$, en cuyo caso p se convertirá en $p + d\,p$; y despues de $(t, v + d\,v)$ á $(t + d\,t, v + d\,v)$, de modo que $p + d\,p$ vuelva al vapor p, para lo que deberemos darle al cuerpo una cantidad de calor $C^{v}_{t}\,d\,t$.

Como ya por el primer sistema, ya por el segundo, se viene á parar al mismo estado final, y además se parte de las mismas condiciones iniciales, tendremos

$$C^{p}_{t}\,d\,t = C^{t}_{v}\,d\,v + C^{v}_{t}\,d\,t.$$

Los valores $d\,v$ y $d\,t$ corresponden á $d\,p = o$, de suerte que tendremos

$$o = \frac{d\,p}{d\,v}\,d\,v + \frac{d\,p}{d\,t}\,d\,t.$$

Dividiendo la penúltima ecuacion por $d\,t$; despejando de la última $\frac{d\,v}{d\,t}$, y sustituyendo en aquella, resultará

$$C^{p}_{t} = C^{v}_{t} - C^{t}_{v}\,\frac{\frac{d\,p}{d\,t}}{\frac{d\,p}{d\,v}}; \qquad (4)$$

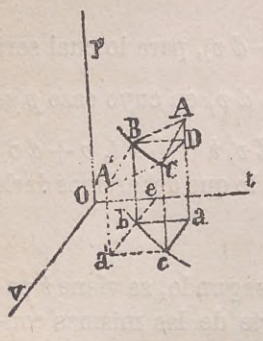
ó segun las notaciones de Saint-Robert,

$$K = N - M\,\frac{\frac{d\,p}{d\,t}}{\frac{d\,p}{d\,v}}.$$

29. Las consideraciones precedentes tienen una significacion geométrica fácil de interpretar.

Supongamos (fig. 3.ª) tres ejes coordenados $o\ t$, $o\ v$, $o\ p$, en que se cuenten las temperaturas, los volúmenes y las presiones, é imaginemos construida la superficie $p = f(v, t)$.

fig. 3.ª



Sea B un punto para el cual se tenga B $b = p$, $b\ e = v$; O $e = t$; y tracemos por B un plano paralelo al de las v, t, que cortará á la superficie $p = f(v, t)$, segun una línea de nivel B C, cuya proyeccion representamos por $b\ c$.

Demos, finalmente, á v y t los incrementos

$$b\ a = d\ t;\ a\ c = d\ v,$$

y sea

$$A\ D = d\ p$$

el incremento infinitamente pequeño de p correspondiente á $d\ t$.

La ecuacion (2) se ha obtenido pasando del punto B al A, y observando que para el valor constante de v, $b\ e = v$, los incrementos B D $= d\ t$ y A D $= d\ p$ *son simultáneos*.

La ecuacion (1) se obtiene por consideraciones análogas pasando del punto C al A, ó del B al A', puesto que todo el espacio A B A' C es infinitamente pequeño, y tanto dá considerar el punto B como el C.

Las ecuaciones (3) y (4) se obtienen pasando del punto B al C por dos caminos:

Primero, directamente y calculando la cantidad de calor que corresponde á la variacion $d\ v$ ó el que corresponde á $d\ t$, siendo siempre p constante;

Segundo, por el contorno B A C, é igualando las cantidades de calor.

30. *Observaciones.* En las consideraciones anteriores hemos sustituido muchas veces á los valores de los coeficientes C, que corresponden á $v + d\ v$, ó á $t + d\ t$, los correspondientes á v ó á t; pero esto se sabe por cálculo que es permitido, puesto que C $(v + d\ v)\ d\ t$, por ejemplo, se convierte, desarrollando C, en

$C(v)\,dt + C'(v)\,dv.\,dt$, que solo difiere de $C(v)\,dt$ en un infinitamente pequeño de segundo órden.

31. Vemos por lo que precede, que de los seis coeficientes C basta para conocer dos, C_v^t y C_t^v, por ejemplo, para conocer los otros cuatro por las fórmulas

$$C_p^t = C_v^t \frac{1}{\frac{dp}{dv}} \ldots\ldots \quad (1)$$

$$C_p^v = C_t^v \frac{1}{\frac{dp}{dt}} \ldots\ldots \quad (2)$$

$$C_v^p = C_v^t - C_t^v \frac{\frac{dp}{dv}}{\frac{dp}{dt}} \ldots \quad (3)$$

$$C_t^p = C_t^v - C_v^t \frac{\frac{dp}{dt}}{\frac{dp}{dv}} \ldots \quad (4)$$

con tal que deduzcamos de

$$p = f(v,\ t) \qquad (5)$$

los valores de las derivadas parciales $\frac{dp}{dv}$, $\frac{dp}{dt}$.

El problema general de la Termodinámica queda reducido á la determinacion de dos coeficientes específicos C_v^t, C_t^v; puesto que conocidos que sean estos, las ecuaciones (1) (2) (3) (4) (5) determinan los restantes.

Pero la determinacion de C_v^t y C_t^v supone dos *ecuaciones mas*, y estas se deducen de los *dos principios fundamentales* de la teoría del calor.

Hé aquí por qué dicen los autores, que la Termodinámica parte de *dos principios fundamentales*, cosa que á primera vista no se

explica, pues no es fácil prever si serán dos ó serán mas los que se necesiten, al paso que se comprende con facilidad suma por las consideraciones que preceden, por qué son dos, ni mas ni menos, los necesarios y suficientes.

En resúmen: todos los problemas de la Termodinámica dependen del conocimiento de los coeficientes específicos; estos son *seis*, y cuatro se expresan en funcion de los dos restantes; luego solo quedan dos funciones desconocidas, y solo se necesitarán dos ecuaciones y dos principios de que partan dichas ecuaciones.

En rigor no son dos las ecuaciones, sino tres, puesto que debemos contar con la relacion general $p = f(v, t)$; pero nada agregaremos por ahora á lo dicho para no anticipar las ideas. Mas adelante insistiremos de nuevo sobre este punto.

José Echegaray.

REVISTA DE FARMACIA Y TERAPÉUTICA.

FARMACIA BOTÁNICA.

Recoleccion de los vegetales y sus partes para uso medicinal.

(Continuacion.)

Influencia de la humedad.—La higrospicidad del terreno y la mayor ó menor cantidad de agua que contenga, así como el ser mas ó menos húmedo el sitio en donde crezca una planta, influye tanto, que hay plantas que solo viven en sitios húmedos, al paso que otras solo en los áridos y secos. Es mas; una misma especie que pueda vivir en sitios húmedos y secos, varía extraordinariamente en sus principos, y por lo tanto en sus propiedades médicas. La mucha humedad hace desarrollar en las plantas ciertos principios, que no existen en los individuos de la misma especie, que crezcan en sitios áridos, y por eso vemos que muchas familias de

plantas varían en sus propiedades por la influencia de la humedad.

Las reglas que inmediatamente se deducen de esta consideracion, son las siguientes:

1.ª Las plantas deben recolectarse en el sitio húmedo ó seco en que se desarrollan mejor y contengan mas principios.

2.ª Cuando una especie de planta varía en sus propiedades, segun que crezca en sitios húmedos ó secos, debe recolectarse en el sitio, en que los principios que se desarrollan sean los usados en Medicina y que no contenga otros nocivos.

Varios ejemplos nos prueban la influencia de la humedad del terreno en la vegetacion y en el cambio de los principios elaborados.

El *heracleum sphondylium*, planta comun en nuestras praderas, y que sirve de alimento á los animales hervívoros, se vuelve venenosa cuando crece en terrenos muy húmedos, ó si el año es muy abundante de lluvia. El *celeri acre*, nauseabundo y venenoso cuando se recolecta en los pantanos, su habitacion natural, se hace comestible y de buen gusto si se cultiva en un terreno seco. Varias umbelíferas adquieren propiedades mas ó menos venenosas cuando crecen en lugares acuáticos, como sucede al felandrio acuático, á la cituta virosa, á la *æthusa cynapium*, *ænante crocata*, etc. En general, las umbeladas son aromáticas en sitios secos, mientras que son venenosas en terrenos húmedos y pantanosos. *Umbellatæ in siccis aromaticæ calefacientes et pellentes; in aquosis venenate (D' Jusieu).*

Las solanáceas, y aun mas, las crucíferas, no vegetan en un sitio árido, sino en la proximidad de los lugares habitados, eligiendo los sitios inmundos. Parece que un alimento animalizado es necesario para el desarrollo de los jugos virosos.

La valeriana que crece en los sitios bajos húmedos es menos eficaz que la que crece en las alturas. En general las plantas de las montañas son mas enérgicas que las de los llanos: la causa de esta diferencia debe ser la sequedad del terreno y la luz.

Los sitios áridos producen plantas amargas, como varias compuestas y genciáneas, y en estos mismos sitios la umbeladas y las labiadas aparecen mas aromáticas. Los prados húmedos producen plantas tiernas, como tréboles, lisimaquias y escorzonera: el arroz se desarrolla en un sitio inundado; los juncos y las ninfeáceas, en sitios muy húmedos ó lagunas.

El acónito de las montañas, es mas activo que el de los valles: los

bulbos se desarrollan mejor en un terreno seco, y las raíces fibrosas en una tierra porosa.

Los vegetales sobre que crecen las plantas parásitas, y se adhieren las trepaderas, influyen indudablemente en las propiedades de aquellas. Por esto vemos recomendar el liquen pulmonal, recogido sobre las encinas, de preferencia al recogido sobre otras plantas.

Influencia de los abonos.—Los vegetales consumen los principios del terreno, llegando á disminuir considerablemente y hasta desaparecer. En este caso el suelo ya no puede dar á las nuevas plantas lo que daba antes, á no ser que se restablezca por medio de los *abonos*, que pueden ser orgánicos, como los excrementos de animales; ó minerales, como los fosfatos térreos y el yeso. Si faltan los elementos necesarios para su desarrollo, el vegetal vive enfermizo, y concluye por secarse antes de ejecutar los actos de la vida vegetal. Esto nos dice la influencia de los abonos en la vegetacion y en la elaboracion de principios inmediatos por las plantas. Fundándose en ello, los ingleses han convertido sus áridas y yermas tierras en fecundos campos, consumiendo anualmente mas de un millon de quintales de huesos, utilizando la fosforita, y aun mejor, el guano, que tanto se emplea en casi todos los países como principio fertilizante de los campos. La regla que de lo dicho acerca de los abonos se deduce para recolectar plantas medicinales, está reducida á que las plantas deben recogerse en sitios no esquilmados, sino en aquellos en que se renueva el suelo y crecen con mas vigor y elaboran mas principios.

IX.

Influencia del cultivo.—Que el cultivo modifica las propiedades médicas de las plantas, se comprende sin mas que considerar que por él se alteran las condiciones atmosféricas y de humedad, y la composicion del terreno, circunstancias que tanto hacen variar los principios contenidos en las plantas.

Siempre introduce modificaciones el cultivo; pero en unos casos los principios se hallan en menor proporcion que en el estado natural ó salvaje de las plantas, ó se sustituyen por otros, y á veces se aumenta la proporcion de los principios.

En general las plantas no cultivadas contienen principios amargos y astringentes, y por el cultivo elaboran principios azucarados y neutros. Vegetales hay que el cultivo les hace variar considera-

blemente; el azúcar, la fécula, la humedad, los principios mucilaginosos y los ácidos se modifican de una manera adecuada para los usos farmacéuticos.

Los frutos de los árboles silvestres son ácidos y astringentes, al paso que los de árboles cultivados son azucarados y comestibles.

Las reglas que respecto del cultivo se han de tener presentes en la recoleccion de vegetales, son las siguientes:

1.ª Siempre que se busquen plantas amargas astringentes, y en general de propiedades pronunciadas, deben recogerse en el estado natural ó salvaje. Hay excepciones, sin embargo, en que ciertas plantas, como la violeta, las labiadas, umbeladas y crucíferas, elaboran mas principios, cuando se cultivan, que en estado salvaje. En estos casos deben recolectarse cultivadas.

2.ª Siempre que se busquen en las plantas principios neutros, como féculas y azúcares, conviene recogerlas cultivadas, porque contienen mayor cantidad de estos principios.

Como ejemplo de las modificaciones que introduce el cultivo en las propiedades de las plantas, citaremos algunos casos.

Las achicorias, el ápio, el cardo y otras plantas de huerta poseen un sabor grato cuando cultivadas, al paso que en estado salvaje no pueden comerse por su excesivo sabor amargo. Por el cultivo desaparecen las espinas y las puas de varias plantas, y algunas vegetan dos años, á pesar de ser plantas anuales.

El bananero, el gigante del Reino vegetal, dá frutos que sirven de alimento, si está cultivado, pero que son excesivamente astringentes cuando no lo está.

Muchas plantas pudieramos citar como ejemplo de modificaciones por el cultivo, y entre ellas se nos ocurre el trigo cultivado, que Bufon calificó de planta artificial, el tomate, la berengena, las patatas y otras muchas especies, que solo por el cultivo pueden producir materias alimenticias.

Por último, la hortîcultura y arte de jardinería, nos ofrece variadísimas modificaciones en los vegetales, en términos, que se alejan tanto del tipo natural ó primitivo, que parecen ya especies distintas.

(Se continuará.) GABRIEL DE LA PUERTA.

HIGIENE PUBLICA.

Influencia funesta que ejerce sobre la economía animal el uso de estufas de hierro colado.

De algunos años á esta parte viene fijando la atencion de los hombres de ciencia el epígrafe de este artículo.

En 1863 demostraron Mr. Sainte-Claire Deville y Mr. Troost la permeabilidad del hierro para los gases en general, estando aquél sometido á una alta temperatura.

Mr. Grahan demostró palpablemente que dicho metal tiene, á altas temperaturas, la cualidad de condensar al óxido de carbono.

En 1865 Mr. Velpau presentó á la Academia de Ciencias de París las observaciones hechas por el Dr. Carret, médico mayor del Hospital de Chambery, en la epidemia que á la sazon afligia diversos puntos de la alta Saboya, notando que habian sido mayores los estragos en los edificios calentados por estufas de hierro que en los calentados por estufas de barro.

El mismo Mr. Carret, en una memoria presentada al Ministerio de Agricultura para optar al premio de artes insalubres, aduce tales hechos y pruebas tan incontestables, que le llevaron á concluir: «que las estufas de fundicion dejan trasudar á través de su paredes óxido de carbono que determina accidentes gravísimos.» Dicha memoria está actualmente examinándose por el Comité consultivo de higiene pública, y en el Conservatorio de Artes organízase una serie de experiencias bajo la direccion del general de artillería monsieur Morin.

Interin se verifican éstas, y de las cuales tendremos al corriente á nuestros lectores, daremos cuenta de las verificadas por Mr. Sainte-Claire Deville y Mr. Troost, en las cuales queda completamente demostrado lo perjudicial que son á la salud las estufas de hierro colado.

En estas experiencias, dirigidas tambien por el general Morin, se ha usado una estufa de hierro, tal como las de nuestros ferrocarriles. Esta estufa estaba rodeada de un cilindro que permitia aislar el aire en contacto con la estufa del restante en la habitacion. Este aire era solicitado por un contador que lo lanzaba á la atmósfera despues de analizado.

Los aparatos de absorcion eran tubos en *U*, que contenian: uno piedra pómez, impregnada de ácido sulfúrico, y otro potasa cáustica. Estos absorbian la humedad, y el ácido carbónico de la envuelta de aire á analizar, y estando así purificadas se recibian sobre óxido de cobre calentado al rojo; el cual, obrando sobre el hidrógeno y el óxido de carbono que contenian, los trasformaba por la oxidacion en agua y ácido carbónico. Estos se dosificaban sobre otros dos tubos en *U*, que contenian piedra pómez impregnada en ácido sulfúrico y potasa cáustica; y solicitados por el contador eran expulsados á la atmósfera los gases restantes.

La temperatura de la estufa varió del rojo sombra al rojo vivo, obteniendo así el cuadro siguiente:

Número de experiencias.	Duracion de las experiencias.	Volúmen del aire aspirado.	Temperatura media del aire en el contador.	Presion atmosférica media.	Volúmen medio aspirado por 1′.	Vapor de agua recogido por el óxido de cobre.	Hidrógeno por 1.000 lits. de aire.	Acido carbónico recogido por el óxido de cobre.	Oxido de carbonato dedudido del CO^2 por 1.000 lits. de aire.	Volúmen total de los gases por 1.000 litros de aire.
	h. m.	*litros.*	*grados.*	*minutos.*	*litros.*	*miligramos.*	*litros.*	*miligramos.*	*litros.*	*litros.*
1	6, 0	90	25°,0	757,0	0,950	72	1,072	125	0,710	1,782
2	18, 5	270	23,5	760,0	0,250	61	0,303	653	1,320	1,623
3	7,27	100	22,4	764,0	0,230	19	0,250	79	0,430	1,680
4	21, 0	213	26	763.4	0,170	117	0,736	203	5,520	0,256
5	12,30	133,5	26,3	762,6	0,186	25	0,230	57	0,220	0,450
6	27,	251	23,8	764,0	0,155	147	0,785	63	0,141	0,259

Resulta, pues, de estos números, que los gases de la combustion atraviesan las paredes de las estufas de fundicion al rojo sombra ó vivo, y que siendo estos gases deletéreos dañan bastante á la economía animal.

Estos resultados se explican fácilmente *a priori:* 1.°, por la porosidad del hierro, que es tal, que no se encuentran tubos de fundicion capaces de guardar el vacío; y 2.°, por las experiencias de Grahan, pues absorbiendo el hierro el óxido de carbono cuando está á altas temperaturas y en contacto con él, claro es que de aquí se difunde por la habitacion y que esta difusion es contínua, y por lo tanto dañosísima para la salud.

C. S. D.

QUÍMICA TECNOLÓGICA Y AGRÍCOLA.

FABRICACION DE BUJÍAS ESTEÁRICAS.

(Continuacion.)

Tercer procedimiento.—Saponificacion acuosa á alta presion y á una temperatura elevada.—El agua á una temperatura de 180 á 200° (10 á 15 atmósferas), puede igualmente verificar la descomposicion de las grasas neutras. Mr. Tilghmann en Inglaterra, y Berthelot en Francia, descubrieron casi simultáneamente esta accion del agua sobre las materias grasas; poco despues, Mr. Melsens en Bélgica, llegó al mismo resultado: de estos tres autores, solo dos, Mr. Tilghmann y Melsens, llevaron á la práctica sus procedimientos, que han sido abandonados al poco tiempo por algunas dificultades prácticas.

La fábrica establecida en Anvers el año de 1856 segun las instrucciones de Mr. Melsens, fué abandonada al cabo de un año por las contínuas fugas del autoclave calentado á la temperatura de 182°:

los ácidos grasos obtenidos por este procedimiento no adquieren bellas cualidades sino cuando se agregan al agua de 1 á 2 por 100 de ácido sulfúrico; sin esta adicion los ácidos no toman aspecto cristalino, se prensan mal y no adquieren el tacto seco y cristalino que caracteriza á los ácidos grasos desprovistos completamente de cuerpos grasos neutros.

La adicion de ácido sulfúrico para favorecer la belleza de los productos exige autoclaves forrados de plomo: este metal, siendo muy blanco, se deforma y se raja con facilidad, y la envolvente metálica exterior se halla expuesta á la accion del líquido ácido, ocasionándose entonces frecuentes fugas.

Mrs. Wrig y Fouché han inventado un aparato para saponificar por este procedimiento, que consiste en dos fuertes cilindros terminados por un casquete semi-esférico de 2 metros de altura y 0,80 de diámetro. Estos dos cilindros, colocados verticalmente el uno encima del otro, y separados por un intervalo de 2 metros, se hallan en comunicacion por medio de gruesos tubos en *S*, de tal manera, que la parte inferior y superior de los cilindros se hallan recíprocamente en comunicacion.

El aparato, provisto de válvulas de seguridad, manómetro y tubos destinados á dar entrada y salida á las materias, se calienta á la temperatura de 180 á 190° por espacio de diez horas próximamente: el cilindro inferior se calienta directamente, y la temperatura se equilibra entre los dos cilindros por la circulacion contínua que se verifica á causa de su disposicion.

Este sistema, que no hemos visto funcionar ni en España ni en el extranjero, no ofrece productos de excelente calidad; segun unos, porque las sustancias grasas no se hallan sometidas á la alta temperatura que es indispensable para la saponificacion completa; segun otros, los productos no adquieren belleza porque les falta la adicion de una pequeña cantidad de ácido sulfúrico.

Mr. de Mylli ha modificado este procedimiento agregando una pequeña cantidad de cal, de 2 á 3 por 100: esta modificacion no hace variar la base del procedimiento, porque la saponificacion se efectúa solamente por la accion del agua á una temperatura elevada: la adicion de cal ofrece el inconveniente de tener que emplear el ácido sulfúrico para descomponer la pequeña cantidad de jabon calcáreo que se ha formado, pero ofrece la ventaja de poderse ejecutar la saponificacion en un autoclave de cobre sin necesidad de forrarlo de plomo.

No conocemos en España ninguna fábrica que haya trabajado por este procedimiento, y la mayor parte de las establecidas en el extranjero lo han abandonado, segun ya hemos indicado.

Cuarto procedimiento.—Saponificacion acuosa combinada con la destilacion.—Este sistema de saponificacion directa por el vapor de agua recalentado, se practica en Inglaterra, y se aplica solamente al aceite de palma; y su uso, segun la opinion de algunos, debe limitarse á la obtencion del ácido palmítico y la glicerina pura.

Mr. G. Wilson, autor de este procedimiento, obtiene en aparatos destilatorios la descomposicion y destilacion calentando el aceite de palma á una temperatura comprendida entre 290 y 315° por medio del vapor recalentado. Cuando la temperatura es inferior á 290°, la saponificacion y destilacion del ácido palmítico y la glicerina son muy lentas; y si la temperatura excede de 315°, la destilacion es muy rápida, lo que debe evitarse, porque se descompone parte de la glicerina, que es uno de los principales objetos de este procedimiento.

La mayor parte de la glicerina que se encuentra en el comercio, contiene sales de cal, cloruros, indicios de plomo y cobre, materias colorantes y odoríficas: la presencia de estos cuerpos no es muy perjudicial cuando se destina para usos industriales; pero cuando se aplica á usos medicinales, la presencia de todas ó algunas de estas impurezas es un grave inconveniente: el problema resuelto por Mr. Wilson es principalmente la preparacion económica y en gran escala de la glicerina pura para el uso interno. Veamos de la manera ingeniosa que se consigue este resultado.

La solucion diluida de glicerina obtenida por la saponificacion y destilacion del aceite de palma se concentra al aire libre, calentándola en grandes calderas hasta 150 ó 155° por medio del vapor de agua á 5 atmósferas, que circula en un tubo arrollado en espiral.

En el momento que la solucion empieza á dar vapores sensibles de glicerina, se introduce en un aparato destilatorio calentado por medio de un baño de aire á la temperatura de 280 á 290°, y se procede á su volatilizacion haciendo pasar una corriente de vapor de agua á la misma temperatura, en cuyas condiciones la glicerina se vaporiza sin alteracion.

En la fábrica de Mr. Battersea, que se practica este método, se condensan los vapores por medio de un refrigerante de aire libre formado de un tubo metálico colocado verticalmente y encorbado 8

á 10 veces, y terminado por un refrigerante de agua: en la parte inferior de cada curvatura se encuentra un pequeño tubo que vierte contínuamente en recipientes colocados debajo los líquidos que provienen de la condensacion de los vapores que circulan por el tubo. La glicerina, siendo menos volátil que el agua, se condensa mas fácilmente; de modo que á medida que se separan del orígen donde emanan los vapores, los tubos refrigerantes tienen temperaturas menos elevadas, y los vapores condensados contienen mas agua y menos glicerina. Así la glicerina recogida de la condensacion de los primeros tubos refrigerantes es solamente la que tiene la concentracion conveniente; los líquidos condensados en los otros tubos se concentran de nuevo.

Este método no ofrece de particular mas que la preparacion de la glicerina pura para los usos medicinales, y hubiéramos podido prescindir de él en el exámen que estamos haciendo, porque la obtencion de la glicerina pura se puede conseguir aplicando el sistema de purificacion de Mr. Wilson á todas las glicerinas impuras producidas por otros procedimientos de saponificacion.

Quinto procedimiento.—Saponificacion sulfúrica seguida de la destilacion.—La fabricacion de ácidos grasos por este procedimiento, era conocida ya en el año de 1855 en la Exposicion universal de París. En aquel año presentó la fábrica Price's patent Candle Compañía bujías fabricadas por este sistema: conocidos los buenos resultados de esta fábrica, no tardó en propagarse este método de fabricacion; y en el año de 1862, en la Exposicion universal de Lóndres, por cada 100 expositores fabricaban ya 40 los ácidos grasos, empleando la saponificacion sulfúrica.

Este método, como todos los sistemas de fabricacion, adolecia en un principio de algunos inconvenientes que la práctica se ha encargado de hacerlos desaparecer: en un principio se vertia poco á poco en los cuerpos grasos anteriormente fundidos 37 por 100 de su peso de ácido sulfúrico á 66°, se elevaba lentamente la temperatura de la mezcla de 86 á 92°, y se mantenia en este estado por espacio de 24 y aun 36 horas. Un exceso tan considerable de ácido sulfúrico y el calor prolongado que experimentaban los cuerpos grasos ocasionaba la destruccion de la quinta parte de sus elementos; la destruccion era total en la glicerina; en el ácido oléico solamente de un 12,5 por 100, y además cierta cantidad de ácidos grasos sólidos, separándose la mayor parte de los de las materias alteradas bajo la

forma de una especie de brea negra que al principio era completamente perdida.

Con el objeto de disminuir la pérdida experimentada por los cuerpos grasos, se fué disminuyendo sucesivamente la cantidad de ácido sulfúrico: en la fábrica de Mrs. Monier y Jaillon se disminuyó la cantidad de ácido sulfúrico á 15 por 100 para una mezcla de sebo y aceite de palma: la fábrica de Mr. Milly, á 10 por 100 para el aceite de palma: la de Mr. Motard, en Berlin, á 7,5 por 100 para una mezcla de sebo y aceite de palma; y por último, la de *Price's patent Candle C.ª* disminuyó la proporcion de ácidos hasta 5,5 por 100 para una mezcla de sebo y aceite de palma, y aun para el aceite de palma solamente.

A medida que se disminuia la cantidad de ácido fué indispensable aumentar la temperatura: la cantidad del producto breoso originado por la destruccion de parte de los cuerpos grasos, fué disminuyendo tambien, pero desgraciadamente no en la misma proporcion que el ácido sulfúrico.

La diversa proporcion de ácido sulfúrico empleada en la saponificacion, el tiempo mas ó menos largo que obraba sobre la materia grasa y la temperatura á que se operaba eran otras tantas causas para modificar los resultados; así es que no se conocia de una manera cierta el rendimiento de ácidos grasos por este procedimiento.

A fin de conocer de una manera exacta la produccion total de ácidos grasos, y además la proporcion de ácidos sólidos, hizo unas experiencias Mr. Stas, que por lo bien conducidas y por la enseñanza que arrojan creemos de la mayor utilidad darlas á conocer á nuestros lectores.

Mr. Stas tomó 1.500 kilógramos de sebo bien depurado y bien deshidratado, y los introdujo en una caldera de cobre calentada á 105° por medio del vapor que circulaba en un doble fondo: despues adicionó 240 kilógramos de ácido sulfúrico á 42° Beaumé, que representan 8 por 100 de ácido sulfúrico á 66°. La mezcla, puesta en movimiento constante por medio de un agitador mecánico, se mantuvo durante diez horas á una temperatura comprendida entre 105 y 110°. En todo este tiempo apenas se coloró la mezcla, y el desprendimiento de ácido sulfúrico fué insignificante.

La temperatura se elevó despues por espacio de 16 horas de 115 á 118°: el ácido sulfúrico, concentrándose, ya por la evaporacion, ya por fijarse los elementos del agua sobre la materia grasa, ope-

raba la saponificacion colorando la materia grasa con gran desprendimiento de ácido sulfuroso y acroleina.

La materia abandonada al reposo para dejar depositar la brea, se recibió en la mitad de su volúmen de agua hirviendo, y se mantuvo á 100° por espacio de tres horas por un chorro de vapor, produciéndose aún un desprendimiento considerable de ácido sulfuroso y un olor á grasa quemada.

Abandonada de nuevo al reposo, se decantó el agua ácida que se habia separado arrastrando una nueva cantidad de brea. Los ácidos grasos eran negros pero trasparentes, y en tal estado se sometieron á nuevos lavados hasta hacer desaparecer los últimos indicios de ácido sulfúrico. Despues de calentados á 150° se pesaron los ácidos grasos obtenidos, y el resultado fué 1305 kilógramos, que representan 87 por 100 del sebo empleado.

Las breas reunidas se lavaron con agua hirviendo, despues de secadas y mezcladas á la temperatura de 100° en la misma caldera con cuatro veces su peso de aserrin de madera anteriormente tratado por aceite de nafta ó petróleo. Evaporada despues se obtuvo un resíduo de 37 kilógramos de materia negra fusible á 46°,5; cuyo peso, agregado al anterior, llegaba á ser 1342,5 kilógramos, que representaban 89,5 por 100.

Estos ácidos negros muy cristalinos, cuyo punto de solidificacion era de 42,8 á 43°, se sometieron á la destilacion por medio del vapor á una temperatura comprendida entre 225 y 240°, y produjeron 1264,5 kilógramos de ácidos grasos muy cristalinos, siendo el punto de solidificacion de 42 á 42°,5.

Durante la destilacion, el volúmen de agua con relacion al volúmen de ácidos grasos estaba en la relacion de 6,55 á 1: ordinariamente en las fábricas esta relacion es como 2 : 1 ó como 3 : 2, y aun como 1 : 1, porque en la mayor parte de los talleres la temperatura se eleva entre 290 y 325°; Mr. Stas operó á intento á una temperatura mas baja, para evitar la menor alteracion de los ácidos grasos.

Los 1264,5 kilógramos de ácidos destilados representan una produccion de 94 por 100 de ácidos grasos y de 84,3 por 100 de la primera materia. La destilacion origina una pérdida de 6 por 100 de ácidos grasos; y como no se puede operar en la industria con tantas precauciones, esta pérdida debe ser considerada como un mínimum, y el rendimiento de 84,3 como un máximum.

Este rendimiento constituye, sin embargo, una pérdida de 12,3

por 100, pues que es bien sabido que 100 partes de sebo producen de 95 á 96 por 100 de ácidos grasos por la saponificacion alcalina ó acuosa.

Esta pérdida, que en la práctica representa $^1/_5$ del sebo empleado, y que en ciertas fábricas se eleva á $^1/_6$ y hasta $^1/_8$, proviene de la accion destructora del ácido sulfúrico sobre las materias grasas, y principalmente sobre el ácido oléico.

A fin de disminuir esta pérdida, se ha modificado este procedimiento, segun haremos ver en los últimos sistemas, que serán objeto de otro artículo en el próximo número.

(Se continuará.) LUIS MARÍA UTOR.

VARIEDADES.

Premios. Los premios extraordinarios que ofrece la Sociedad económica matritense, con arreglo al acuerdo de 26 de Octubre del año próximo pasado para fomentar en España el cultivo de la vid, la buena fabricacion y el comercio exterior de los vinos, son los siguientes:

1.° Título de sócio sin cargas y medalla de oro al autor de la mejor obra sobre cultivo de la vid en España, dando de término dos años para su presentacion.

2.° Igual premio al agricultor español que en el término de tres años pruebe competentemente haber agrandado el referido cultivo en nuestro país en escala mayor de cien hectáreas, ó mejorado el existente con buenos procedimientos agrícolas.

3.° El mismo premio al que en el espacio de cuatro años forme en alguna de sus tierras la mayor coleccion de variedades de vid, cultivadas por los modernos procedimientos del arte, siempre que dicho número no baje de 200 variedades, sean del extranjero ó del país.

4.° Igual premio al autor que presente la mejor obra escrita sobre *elaboracion de los vinos finos* (puesto que ya se abrió concurso para premiar otra sobre los vinos comunes ó de pasto), concediendo tambien cuatro años de término para su presentacion.

5.° Igual premio, y derecho á *usar el escudo de la Sociedad* en la marca de los productos, al empresario ó compañía que en el espacio

de dos años creare bodegas modernas en que se elaboren por año mil pipas de vino al menos, por medios perfeccionados segun las buenas reglas del arte.

6.° Igual premio al autor del mejor *tratado* teórico-práctico sobre elaboracion y conservacion de los vinos en general, dándoles las mejores condiciones parà su exportacion, concediéndose dos años de término para escribirle.

ADVERTENCIAS.

1.ª Los diversos plazos concedidos en este programa por la Sociedad á los autores agricultores, y empresarios ó compañías, comenzarán á correr desde su fecha.

2.ª Los aspirantes á los premios 1.°, 4.° y 6.°, presentarán los manuscritos en la secretaría de la Sociedad, plazuela de la Villa, número 2, piso bajo, de doce á cuatro de la tarde, en pliego cerrado y sin firma; pero acompañados de otro lacrado en el que se incluya el nombre y domicilio del autor, que se abrirá únicamente si fuese premiado, pues de no serlo se quemarán públicamente el dia de la adjudicacion de los premios. Los pliegos y el manuscrito llevarán al frente un mismo lema.

3.ª El que opte al premio 3.° acompañará á la descripcion de las variedades los atestados correspondientes de las autoridades civiles de la localidad, que justifiquen el hecho.

4.ª Los que aspiren á los premios 2.° y 5.°, justificarán en igual forma sus condiciones y derecho, remitiendo además los que opten al 5.° la descripcion de los procedimientos que hayan usado en la elaboracion.

Madrid 4 de Febrero de 1868.—El secretario general, Juan de Tro y Ortolano.

Vacantes. Está vacante en la facultad de Ciencias de la Universidad central, la cátedra de Cosmografía, la cual ha de proveerse por concurso, con arreglo á los artículos 227 de la ley de Instruccion pública y 24 del Real decreto de 19 de Julio último, entre catedráticos numerarios de la facultad de Ciencias de las Universidades de distrito y profesores del suprimido Real Instituto Industrial, y de las Escuelas industriales de Sevilla y Valencia.

Los aspirantes dirigirán sus solicitudes documentadas en el término de tres meses, á contar desde la publicacion de este anuncio.

—Se halla vacante la plaza de Regente del Colegio de internos

agregado al Instituto de Sória, dotada con 400 escudos anuales, habitacion, alimentos y asistencia facultativa, la cual ha de proveerse conforme á lo prevenido en el Reglamento general de 6 de Noviembre de 1861.—Para desempeñar este cargo, se necesita: 1.° Tener 22 años de edad. 2.° Ser de conducta intachable. 3.° Tener aptitud probada en las Ciencias, Filosofía ó Letras, habiendo recibido cuando menos el grado de Bachiller en Artes.

Los aspirantes presentarán sus solicitudes en el término de un mes al Director del Colegio.

—Está vacante en la facultad de Medicina de la Universidad central la cátedra de Patología quirúrgica, operaciones, apósitos y vendajes, la cual ha de proveerse por oposicion, como prescribe el artículo 226 de la ley de 9 de Setiembre del 57. Los ejercicios se verificarán en Madrid.

Los aspirantes presentarán en la Direccion general sus solicitudes documentadas en el término improrogable de dos meses, á contar desde la publicacion de este anuncio, acompañando el discurso de reglamento, que versará sobre el tema: *De las heridas por armas de fuego.*

Generoso desprendimiento. El Excmo. Sr. Gobernador de esta provincia, por conducto del Sr. Alcalde-Corregidor, ha dado las gracias á los farmacéuticos del cuerpo facultativo de beneficencia municipal de Madrid, por la generosa cesion que han hecho en favor de los fondos de la misma de 19.000 escudos que se les adeudaban por importe del 25 por 100 de los créditos que tenian á su favor.

Digno es de todo elogio este rasgo de desprendimiento, que produce á la beneficencia el ahorro de una importante cantidad.

SUMARIO.

Química general y analítica.—Interpretacion algebráica de las reacciones químicas (conclusion), por D. José Ramon de Luanco.—Descomposicion de los sulfatos por la temperatura.—Estudio crítico de los diversos métodos empleados para conocer la riqueza del bióxido de manganeso 161
Física é Historia natural.—Termodinámica (continuacion), por D. José Echegaray.. 170
Revista de Farmacia y Terapéutica.—Farmacia botánica. Recoleccion de vegetales para uso medicinal (continuacion), por D. Gabriel de la Puerta.—Higiene pública.—Influencia funesta que ejerce sobre la economía animal el uso de estufas de hierro colado, por D. C. S. D. 178
Química tecnológica y agrícola.—Fabricacion de bujías esteáricas (continuacion), por D. Luis María Utor 184
Variedades 290

Director y editor responsable, **Luis María Utor.**

MADRID, 1868.—IMPRENTA DE T. FORTANET, LIBERTAD, 29.