AÑO 4. Nº 4. JUNIO DE 1917

ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

EXAMEN DE LOS MÉTODOS QUE PUEDEN CONDUCIR AL ESTABLECIMIENTO DE LAS FÓRMULAS CON QUE SE EXPRESAN LAS REACCIONES QUÍMICAS

(*Continuación*)

Examinemos un nuevo ejemplo, la reacción que trae el Dicc°. de Wurtz, en la pág. 959 del tomo II de la 2ª. parte.—P. St. entre uno de los ioduros de fósforo y el agua, que Rüdolff formula así:

$$10.P_2 I_4 + 45H_2 O = P_4 H_2 + 2PH_3 + 40HI + 3PO_4 H_3 + 11PO_3 H_3. \quad \text{R. de Rüdolff.}$$

$$t.P_2 I_4 + u.H_2 O = v.P_4 H_2 + w.PH_3 + x.HI + y.PO_4 H_3 + z.PO_3 H_3. \quad \text{(R. simbólica).}$$

Es un sistema de *cuatro ecuaciones* con *siete incógnitas*.

1)	$2t = 4v + w + y + z$	ecuación del P.
2)	$4t = x$	„ „ I.
3)	$2u = 2v + 3w + x + 3y + 3z$	„ „ H.
4)	$u = 4y + 3z$	„ „ O.

De la 2) se infiere que *x* debe ser múltiplo de 4, $x = 4x'$.

De modo que el sistema será:

$$A\left\{\begin{array}{llr} 1) & 2t - 4v - w - y - z = 0 & (1) \\ 2) & t - x' = 0 & (2) \\ 3) & 2u - 2v - 3w - 4x' - 3y - 3z = 0 & (3) \\ 4) & u - 4y - 3z = 0 & (4) \end{array}\right.$$

Empezamos por eliminar la *u*

$$\begin{array}{lr} 2u - 2v - 3w - 4x' - 3y - 3z = 0 & (3) \\ 2u - 8y - 6z = 0 & (4).2 \\ \hline 2v + 3w + 4x' - 5y - 3z = 0 & (\text{e. r.}) \end{array}$$

El nuevo sistema es el B.

$$B\left\{\begin{array}{lr} u - 4y - 3z = 0 & (1 \\ \hline B'\left\{\begin{array}{l} 2t - 4v - w - y - z = 0 \\ t - x' = 0 \\ + 2v + 3w + 4x' - 5y - 3z = 0 \end{array}\right. & \begin{array}{r} (1) \\ (2) \\ (3) \end{array} \end{array}\right.$$

En su reducido B' elimino la w.

$$\begin{array}{lr} 6t - 12v - 3w - 3y - 3z = 0 & (1).3 \\ 2v + 3w + 4x' - 5y - 3z = 0 & (3). \\ \hline 6t - 10v + 4x' - 8y - 6z = 0 & \\ 3t - 5v + 2x' - 4y - 3z = 0 & (\text{e. r.}) \end{array}$$

El nuevo sistema equivalente es el C.

$$C\left\{\begin{array}{lr} u - 4y - 3z = 0 & (1 \\ 2t - 4v - w - y - z = 0 & (2 \\ \hline C'\left\{\begin{array}{l} 3t - 5v + 2x' - 4y - 3z = 0 \\ t - x' = 0 \end{array}\right. & \begin{array}{r} (2) \\ (1) \end{array} \end{array}\right.$$

En el reducido C' elimino la x':

$$\begin{array}{ll} 2t \qquad - 2x' \qquad\qquad = 0 & (1).2 \\ 3t - 5v + 2x' - 4y - 3z = 0 & (2). \\ \hline 5t - 5v \qquad\quad - 4y - 3z = 0 & \end{array}$$

ecuación final, que escribiremos:

$$5t - 4y = 5v + 3z = k$$

la que se satisface por:

$$t = k, \quad y = k,$$

siendo, por tanto, los valores generales:

$$t = 5v + 3z + 4m, \qquad y = 5v + 3z + 5m.$$

De la (1) sale:

$$x' = t = 5v + 3z + 4m.$$

De la (1 sacamos:

$$u = 4y + 3z = 4(5v + 3z + 5m) + 3z = 20v + 15z + 20m.$$

Por último, de la (2 se deduce w:

$$w = 2t - 4v - y - z = 2(5v + 3z + 4m)$$
$$- 4v - (5v + 3z + 5m) - z = v + 2z + 3m.$$

Escribiendo la condición para que las incógnitas sean positivas, tenemos:

$$\begin{array}{llll}
1) & t = 5v + 3z + 4m > 0 & m > -\frac{1}{4}(5v + 3z) & (a) \\
2) & u = 20v + 15z + 20m > 0 & m > -\frac{1}{4}(4v + 3z) & (b) \\
 & v = v > 0 & & \\
3) & w = v + 2z + 3m > 0 & m > -\frac{1}{3}(v + 2z) & (c) \\
 & x' = 5v + 3z + 4m > 0 & \text{límite igual a (a)} & \\
 & x = 4x' & & \\
4) & y = 5v + 3z + 5m > 0 & m > -\frac{1}{5}(5v + 3z) & (d) \\
 & z = z > 0 & &
\end{array}$$

Para cualesquiera valores positivos que atribuyamos a v y a z, ya sea $v > z$, o $v < z$, los límites (a), (b), (c), están escalonados de esta manera: (a) < (b) < (c). Entre (c) y (d), si es $v > z$, (d) es mayor que (c); si es $v = z$, entonces (d) es mayor que (c).; si es $v < z$, el signo de la desigualdad entre los límites, depende de los valores relativos de v y z. Así si $z = 3v$, el límite (c) será: $m > -\frac{1}{5} 7v$; el límite (d) es: $m > -\frac{14}{5}$, se verifica en tal caso (c) > (d); pero si $z = 12v$, será (d) > (c). La dificultad que entraña esta comparación con valores abstractos se evitaría si pudiéramos determinar expresiones para las incógnitas, que nos permitieran establecer relaciones de magnitud entre ellas, pero este sistema parece que no se presta a tal objeto, como ocurre con otros, cuando se siguen marchas diferentes en la eliminación. Procederemos, por tanto, disponiendo libremente de v y z.

Si, por ejemplo, hacemos: $v = 1$, $z = 5$, los límites de m serán:

$$m > -\frac{1}{4}(5+3.5),\ m > -5 \quad (a');\quad m > -\frac{1}{4}(4+3.5),$$
$$m > -\frac{19}{4} \geqq -4, \quad (b');$$
$$m > -\frac{1}{5}(5+2.5),\quad m > -\frac{15}{5},\quad m > -3,\quad (c');$$
$$m > -\frac{1}{5}(5+3.5);\quad m > -4 \quad (d').$$

El límite mayor es el (c'). Así, pues, ponemos:

$$v = 1,\ z = 5,\ m = -2,\ -1,\ 0,\ 1,\ 2,\ 3 \ldots n,$$

Para $v = 1$, $z = 5$, $m = -2$, viene:

$$t = 5.1 + 3.5 - 4.2 = 12,\quad u = 20.1 + 15.5 - 20.2 = 55;\ v = 1,$$
$$w = 1 + 2.5 - 3.2 = 5,\quad x' = 5.1 + 3.5 - 4.2 = 12,$$
$$x = 48,\quad y = 5.1 + 3.5 - 5.2 = 10,\quad z = 5,$$

y la reacción podrá escribirse:

$$12P_2I_4 + 55H_2O = P_4H_2 + 5PH_3 + 48IH + 10PO_2H_3$$
$$+ 5PO_3H_3 \qquad (1),$$

reacción de mayores coeficientes que la de Rüdolff. Estos irán creciendo si manteniéndonos en la hipótesis de $v = 1$, $z = 5$, asignamos a m los sucesivos valores crecientes de su serie. Nótese que en la (1) el coeficiente de PO_4H_3 es mayor y el de PO_3H_3 menor que en la fórmula de Rüdolff. Para acercarnos a ésta, demos a z valores crecientes, por ejemplo: $z = 8$, y a v valores pequeños, por ejemplo: 2. Para estos valores el límite (c), será: $m > -\frac{1}{5}(2+2.8)$, $m > -6$, el (d) es: $m > -\frac{5.2+3.8}{5} > -6$.

Luego si $v = 2$, $z = 8$, m puede ser, $m = -5, -4, -3 \ldots 0, 1, 2 \ldots n$, $t = 10. + 3.8 + 4(-5) = 14$, $u = 20.2 + 15.8 + 20(-5) = 60$, $v = 2$, $w = 2 + 2.8 + 3(-5) = 3$; $x' = t$, $4x' = 56$, $y = 5.2 + 3.8 + 5(-5) = 9$, $z = 8$, y la reacción se formulará:

$$14.P_2I_4 + 60H_2O = 2P_4H_2 + 3PH_3 + 56IH + 9PO_4H_3 + 8PO_3H_3. \qquad (2)$$

Si nos propusiéramos verificar simplemente la reacción de Rüdolff, lo lograríamos tomando tres funciones distintas de las incógnitas, por ejemplo: las de t, w, é y y escribiendo las ecuaciones del sistema (α) y resolviéndolo.

$$\alpha \left\{ \begin{aligned} 5v + 3z + 4m &= 10 \\ v + 2z + 3m &= 2 \\ 5v + 3z + 5m &= 3 \end{aligned} \right.$$

Eliminando la z entre 1.ª y 3.ª, desaparece la y también, y se obtiene: $m = -7$. Con este valor la 1.ª viene a ser: $5v + 3z = 38$ y la 2.ª $v + 2z = 23$, y eliminando entre ellas la v, viene: $z = 11$. Con este valor y el de m, cualquiera de las tres ecuaciones da: $v = 1$. Llevando estos resultados a las funciones aún desconocidas, tenemos:
$u = 20.1 + 15.11 - 20.7 = 45$; $x' = t = 10$, $x = 4.10 - 40$, que completan los coeficientes de Rüdolff.

Podemos formular la reacción con coeficientes muy pequeños también.

Pongamos $v = 1$, $z = 1$, el lím. (c) da: $m > -\frac{1}{3}(1+2)$; $m > -\frac{3}{3}$, $m > -1$ y el (d) sería: $m > -\frac{1}{5}(5+3)$, $m > -\frac{8}{5} \gtreqless -1$; vemos que (c) es el límite conveniente.

Así para $v = 1$, $z = 1$, puede ser $m = 0, 1, 2, 3 \ldots\ldots$

Tomemos $v = 1$, $z = 1$, $m = 0$, serán las funciones: $t = 8$, $u = 35$, $v = 1$, $w = 3$, $x' = 8$, $x = 32$, $y = 8$, $z = 1$ y la reacción de coeficientes mínimos deviene:

$$8P_2I_4 + 35H_2O = P_4H_2 + 3PH_3 + 32HI + 8PO_4H_3 + PO_3H_3 \qquad (3).$$

Si conviniera anular la producción de ácido fosforoso PO_3H_3, haríamos $z = 0$, y tendríamos:

$$t = 5v + 4m, \quad u = 20v + 20m, \quad w = v + 3m, \quad x' = t,$$
$$4x' = x = 4t = 20v + 16m, \quad y = 5v + 5m, \quad z = 0;$$

y habría que hallar los límites de *m;* pero podemos excusar ese cálculo, aprovechándonos de los ya determinados, haciendo en ellos: $z = 0$. Con esto es:

$$(c) \quad m > -\frac{1}{3}v, \quad y \quad (d) \quad m > -\frac{1}{5}5v, \quad m > -v.$$

Si a *v* le asignamos el valor 1, se advierte que *m* solo puede recibir valores positivos desde $m = 0$. Tomemos, pues, $v = 1$, $m = 0$, los coeficientes serán: $t = 5$, $u = 20$, $w = 1$, $x = 20$, $y = 5$, $z = 0$, y la reacción se convierte en:

$$5P_2I_4 + 20H_2O = P_4H_2 + PH_3 + 20HI + 5PO_4H_3 \quad . \qquad (4),$$

reacción límite.

Veamos, también, si puede teóricamente evitarse la producción de ácido fosfórico; para ello ponemos $y = 0$, es decir, $5v + 3z + 5m = 0$. Si ligáramos esta ecuación con las inecuaciones (1), 2), 3), que la preceden, no podríamos calcular los valores de *v, z, m;* tenemos, pues, que echar mano de la ecuación citada, y tratar de ver si puede resolverse en números enteros y positivos. Se advierte que debiendo ser de esta especie los valores de *v* y *z,* no pueden ser positivos los de *m,* pues si lo fueran no podría ser satisfecha la ecuación; luego *m* debe ser negativa y además entera. Si ponemos explícito el signo de *m,* la ecuación asume la forma $5v + 3z - 5m = 0$ ó bien $5v + 3z = 5m$. Aplicando las reglas del análisis, deducimos que *z* es de la forma $z = 5z'$, lo que permite escribir de este modo la ecuación, $v + 3z' = m$; la que se satisface por $v = 4m$, $z' = -m$, siendo, en consecuencia, los valores generales: $v = 4m - 3n$, $z' = -m + n$, de donde los límites de la nueva indeterminada *n* serán $n < \frac{4}{3}m$, $n > m$.

Si con objeto de que *n* sea entera,, como pide el análisis, asignamos a *m* valores múltiples de 3, por ejemplo: $m = 3$, el primer límite será $n < 4$ y el segundo $n > 3$, que como se vé, no comprenden ningún valor entero de *n;* debemos, pues, tomar un múltiplo mayor, por ejemplo, 6, y en general los valores de *m* serán: 6, 9, 12, 15..... $6 + (p - 1)\,3$.

Si adoptamos los valores 6, y 9 para *m,* tendremos respectivamente:

$n < \frac{4}{3}.6$, $n < 8$, $n > 6$, luego $n = 7$ ó $n < -\frac{4.9}{3}$, $n < 12$, $n > 9$, luego $n = 10$ ú 11.

Para $m = 6$, $n = 7$, tenemos: $v = 4.6 - 3.7 = 3$, $z' = -6 + 7 = 1$, $z = 1.5 = 5$.

Estos valores llevados a la ecuación $5v + 3z - 5m = 0$, la verifican, puesto que $5.3 + 3.5 - 5.6 = 0$. Llevando ahora estos resultados a las funciones, obtenemos:

$t = 5.3 + 3.5 - 4.6 = 6$, $u = 20.3 + 15.5 - 20.6 = 15$, $v = 3$, $w = 3 + 2.5 - 3.6 = -5$, $x' = t$, $x = 4t$, $x = 24$, $y = 5.3 + 3.5 - 5.6 = 0$, $z = 5$; la reacción quedará expresada así:

$$6.P_2I_4 + 15.H_2O = 3.P_4H_2 - 5.PH_3 + 24HI + 5PO_3H_3 \qquad (5) \qquad y = 0;$$

o mejor por:

$$6P_2I_4 + 15H_2O + 5.PH_3 = 3P_4H_2 + 24HI + 5PO_3H_3 \qquad (5')$$

El coeficiente negativo obtenido para *w* nos induce a pensar que acaso sea debido a haber elegido para *m* un valor pequeño, que produzca valores pequeños también para *v* y *z;* asignémosle otro mayor, por ejemplo, 12; ya que debe ser múltiplo de 3, y veamos los valores que así se obtienen:

$n < \frac{4}{3}$ m $n < \frac{4}{3}$ 12=n < 16; n > 12, luego n=13, 14, 15.

Convendrá para conseguir valores positivos de w, o al menos acercarse a ellos, que crezca *z'*, y como en su expresión entra *m* negativa, y *n* positivamente, esta variable debe entrar con su mayor positivo valor 15; se tendrá entonces:

$v = 4.12 - 3.15 = 3$, $z' = -12 + 15 = 3$, $z = 5z' = 5.3 = 15$.

Estas cuantías llevadas a la expresión de *w,* dan:

$$w = 3 + 2.3.5 - 3.12 = -3,$$

que es todavía negativo, y seguirá siéndolo cualquiera que sea el término de la serie de los valores de *m* que elijamos. El resultado obtenido en (5) o (5'), podemos decir que es una propiedad intrínseca de la reacción de Rüdolff, pero propiedad oculta y que solo se manifiesta a la luz del análisis algebráico.

Busquemos otras: Podríamos proponernos anular el coeficiente del a. iodhídrico, aunque eso parezca absurdo; a tal fin ponemos x=o, o bien x'=o, lo que implica que $5v+3z+4m=0$. Por las razones anteriormente expuestas, *m* debe ser entero y negativo, lo que nos lleva a escribir la ecuación $5v + 3z = 4m$, que resolveremos haciendo $v = 2m$, y $z = -2m$, y por tanto, serán los valores generales: $v = 2m - 3n$, $z = -2m + 5n$; de las que resultan los límites $n < \frac{2}{3}$ m, $n > \frac{2}{5}$ m.

Para que los límites de *n* resulten enteros, elijamos a *m*, igual o múltiplo del mínimo múltiplo común de los denominadores de los límites, es decir, $m = 3.5$ ó $m = 3.5.p$, en que *p* es un n.° entero; resultará así:

$n < \frac{2}{5}\, 3.5 = 10$, $n < 10$, $n > \frac{2}{5} \cdot 3.5 = 6$, $n > 6$; y así n puede ser: $n = 7, 8, 9$. Sea, pues:
$m = 15$, $n = 8$, $v = 2.15 - 3.8 = 6$, $z = -2.15 + 5.8 = 10$;
$5.6 + 3.10 - 4.15 = 0$, que verifica la ecuación.

Las funciones serán con tales valorías:

$t = 5.6 + 3.10 - 4.15 = 0$, $u = 20.6 + 15.10 - 20.15 = -30$, $v = 6$, $w = 6 + 2.10 - 3.15 = -19$, $x = 0$, $y = 5.6 + 3.10 - 5.15 = -15$, $z = 10$.

Con tales valores la reacción toma esta forma:

$$0.P_2I_4 - 30H_2O = 6.P_4H_2 - 19PH_3 + 0.HI -$$
$$15.PO_4H_3 + 10.PO_3H_3 \qquad (6) \qquad x = 0 - 0,\ t = 0$$

que para interpretarla químicamente debemos escribir de este modo:

$$15PO_4H_3 + 19PH_3 = 10PO_3H_3 +$$
$$6P_4H_2 + 30H_2O \qquad (6') \qquad x = 0, \qquad t = 0,$$

expresando que si se somete el ácido fosfórico a la acción del hidrógeno fosforado gaseoso, aquel se reduce a a. fosforoso, con eliminación de agua y producción de fosfuro de hidrógeno sólido, hechos que no contienen absurdo alguno.—Notemos el hecho curioso, aunque esperado, de anularse con el a. iodhídrico, el ioduro de fósforo.

Sea ahora $w = 0$, o $v + 2z + 3m = 0$. Con el mismo razonamiento de los casos anteriores, se prueba que *m* debe ser negativo, luego $v + 2z = 3m$, que se verifica por $v = m$, $z = m$, o generalmente, por $v = m - 2n$, $z = m + n$.

Para que v sea mayor que cero, $v > 0$, $m - 2n > 0$, $n < \frac{m}{2}$ (a)

Para que z sea mayor que cero, $z > 0$, $m + n > 0$, $n > -m$ (b)

Harémos, por tanto, a m par $m = 2, 4, 6, 8 \ldots\ldots$; $2 + (p - 1)\, 2 = 2p$.

Si, por ejemplo, tomamos $m = 8$, $n < 4$ (a') $n > -4$, (b'), luego $n = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$. Conviene aquí aumentar z o v para evitar valores negativos. Sea $m = 8$, $n = 2$, $v = m - 2n$, será: $v = 8 - 2.2 = 4$; $z = m + n$, será: $z = 8 + 2 = 10$, y la ecuación se convierte en $w = 4 + 2.10 - 3.8 = 0$, es decir, que queda satisfecha.

Veamos ahora qué valores asumirían las demás incógnitas por estas substituciones:

$t = 5.4 + 3.10 - 4.8 = 18$, $u = 20.4 + 15.10 - 20.8 = 70$, $v = 4$, $w = 0$, $x' = 5.4 + 3.10 - 4.8 = 18$, $x = 4.18 = 72$, $y = 5.4 + 3.10 - 5.8 = 10$, $z = 10$, con lo cual la reacción será:

$$18P_2I_4 + 70H_2O = 4.P_4H_2 + 72HI + 10.PO_4H_3 + 10PO_3H_3$$

que simplificada es:

$$9P_2I_4 + 35H_2O = 2.P_4H_2 + 36.HI + 5.PO_4H_3 + 5PO_3H_3 \qquad (7). \quad \text{Reacción límite.}$$

Examinemos también el caso de ser, $u = 0$, o $u = 20v + 15z + 20m = 0$, que evidentemente equivale a que se anule el factor literal de esta nueva expresión de u, $u = 5\,(4v + 3z + 4m) = 0$, $4v + 3z + 4m = 0$. Dando por repetidos anteriores raciocinios, escribimos: $4v + 3z = 4m$, en que ahora m es un número absoluto. La ecuación se satisface con $v = 4m$, $z = -4m$, y generalmente, con $v = 4m - 3n$, $z = -4m + 4n$, y debiendo ser v y z positivos: $v = 4m - 3n > 0$ $n < \frac{3}{4}m$ (a); $z = -4m + 4n$, $n > m$ (b).

Asignando a m un valor múltiplo de 3, p. ej. 6 es (a) $n < \frac{4.6}{3}$, $n < 8$ y (b) será: $n > 6$, luego $n = 7$; tenemos, pues, para $m = 6$, $n = 7$, que $v = 4.6 - 3.7 = 3$, $z = -4.6 + 4.7 = 4$, y la ecuación $4v + 3z - 4m = 0$ a que se reduce el primitivo factor literal de *u*, viene a ser: $4.3 + 3.4 - 4.6 = 0$, es decir, que la ecuación se verifica por valores enteros y positivos de *v* y *z* y por un valor entero y negativo de *m*, como debía ser.

Substituyamos ahora estos valores de *v* y *z* en las funciones: $t = 5.3 + 3.4 - 4.6 = 3$, $u = 0$, $v = 3$, $w = 3 + 2.4 - 3.6 = -7$, $x' = 5.3 + 3.4 - 4.6 = 3$, $x = 4x' = 12$, $y = 5.3 + 3.4 - 5.6 = -3$, $z = 4$, siendo la reacción, por tanto:

$$3.P_2I_4 + 0.H_2O = 3P_4H_2 - 7PH_3 + 12HI$$
$$-3PO_4H_3 + 4PO_3H_3 \qquad (8) \qquad \text{o bien:}$$

$$3.P_2I_4 + 7PH_3 + 3PO_4H_3 = 3P_4H_2 + 12HI + 4PO_3H_3 \qquad (8').$$

Reacción que habría que comprobar experimentalmente.

En fin, si tomamos las ecuaciones límites, las multiplicamos por los respectivos coeficientes de proporcionalidad *p* y *q* y las sumamos ordenadamente, obtendremos una expresión para la reacción general.

A este tipo matemático de reacciones químicas pueden referirse las siguientes:

1.ª — La obtención del ácido oxálico por el ácido nítrico hidratado, actuando sobre el azúcar de caña.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 14NO_3H + 15H_2O = 6CO_2 +$$
$$14NO + 30H_2O + 3C_2O_4H_2 .$$

2.ª — La que produce el antimonio con el sulfuro, el nitro y el carbón.

$$Sb_2S_3 + 8NO_3K + 3C_2 = Sb_2 + 3SO_4K_2 +$$
$$CO_3K_2 + 4CO_2 + CO + 4N_2$$

3.ª — Las acciones que se originan al descomponer el nitraeto amónico por el calor cuando se sobrepasa la temperatura de 220 ó 250°:

$8NO_3NH_4 = N_2O + 10NO + N_2 + 2NH_3 + 13H_2O$ (Reacción mínima).

Estas reacciones han sido estudiadas en el Archivo de C de la E., de Marzo de 1916.

4ª.—Las reacciones que se presume acontecen en la deflagración de la pólvora.

$$4\,(2NO_3K + 3C + S) = SO_4K_2 + CO_3K_2 + 3CO_2 + 8CO + 4N_2 + S_2O_3K_2 + SK_2$$

Publicada en Los Anales de la Soc. Cient. Arg., tomo 78, pág. 97 y sigtes.

V.

Simplificación que aporta al cálculo de los coeficientes de una ecuación química el principio de la coexistencia de las reacciones.

Tanto en nuestro anterior trabajo, como en el presente, se habrá advertido que cuando la ecuación simbólica de una reacción química origina un sistema de ecuaciones *más que indeterminado,* el cálculo de los coeficientes se vuelve tanto más laborioso cuanto mayor es la diferencia entre el número de las incógnitas y el de las ecuaciones.

En tales casos se admite que hay *una* o *más* reacciones *concomitantes* de la *principal.* Debemos aplicar entonces nuestro esfuerzo a descubrir estas últimas reacciones, pues que su conocimiento nos llevaría fácilmente al de la reacción principal que resultaría de integrar, es decir, de sumar aquellas, previa multiplicación por factores indeterminados.

Tal es el principio del método que aclararemos con unos cuantos ejemplos.

1°. Vimos en nuestro anterior artículo, (Archivo.... marzo 1916) que en la tostación de la galena SPb ocurría esta reacción general o simbólica.

$x.\,PbS + y.\,O_2 = z.\,PbO + u.\,SO_4Pb + v.\,SO_2.$ y que las expresiones de las incógnitas eran:

$x = 3v' + m,\quad y = 5v' + 2m,\quad z = 2v',\quad u = v' + m,$ $v = 2v',$ *m* indeterminada.

La adopción de valores arbitrarios, pero enteros y positivos de *v'* y *m*, o negativos de esta última, pero menores de *v'*, suministraban cuantas soluciones quisiéramos.

Excediendo en dos las incógnitas al número de las ecuaciones inferimos que hay dos reacciones independientes; ¿cuáles serán ellas? En la acción del oxígeno sobre el sulfuro de plomo, podemos distinguir estos dos casos: 1.° que el oxígeno reaccionante no produzca más efecto que sulfatar el metal, o mejor dicho, oxidar el sulfuro hasta convertirlo en sulfato de plomo. Tal acción podríamos expresarla por

$$PbS + 2.O_2 = PbSO_4 \qquad \text{(I)}\quad \text{Reacción límite}$$

2.° que el oxígeno actúe desulfurando la galena y convirtiendo el metal en óxido, lo que expresaríamos por

$$PbS + 3.O = PbO + SO_2,$$

o en forma molecular

$$2PbS + 3.O_2 = 2PbO + 2SO_2 \qquad \text{(II)}\quad \text{reacción límite.}$$

No sabiendo hasta qué punto se realizan esas acciones, multiplicaremos cada una de ellas por un coeficiente de proporcionalidad y las sumaremos:

$$m.\ PbS + 2m.\ O_2 = m.\ PbSO_4$$
$$2n.\ PbS + 3n.\ O_2 = 2n.\ PbO + 2n.\ SO_2$$

$$(m + 2n)\ PbS + (2m + 3n).O_2 = m.PbSO_4 + 2n.PbO + 2n.SO_2 \qquad \text{(R. gral.)}.$$

Por medio de esta fórmula verificamos las reacciones (2) y (4), más cualesquiera otra del anterior art., pág. 25. En efecto, si $m = 2$, $n = 1$, la reacción será:

$4PbS + 7.O_2 = 2PbSO_4 + 2PbO + 2.SO_2$ (que es la de Miero).

Si $m = 1$, $n = 1$, es:

$3PbS + 5.O_2 = PbSO_4 + 2.PbO + 2SO_2$ (Reacción mínima).

Si hacemos $m = 0$, $n = 1$, viene la reacción límite:

$$2\ PbS + 3.O_2 = 2\ PbO + 2.SO_2$$

Y si ponemos $n = 0$, $m = 1$, la reacción límite:

$$PbS + 2.O_2 = SO_4Pb.$$

Por las fórmulas halladas en el cálculo directo, la reacción general sería:

$$(3v' + m)\ PbS + (5v' + 2m)\ O_2 = 2v'.PbO + (v' + m)\ SO_4\ Pb + 2v'.SO_2 \qquad \text{(R. general)}.$$

Y de ella podemos deducir las ecuaciones límites, poniendo para la I $v' = 0$ y atribuyendo a *m* cualquier valor positivo; basta el $m = 1$. Se obtiene así:

$$PbS + 2.O_2 = SO_4\ Pb. \qquad \text{I ec. lim.}$$

Análogamente obtendríamos la II ec. lim., poniendo $v' + m = 0$, bastaría para ello asignar a *m* un valor negativo igual al positivo numéricamente, que atribuyéramos a v'; es suficiente hacer $v' = 1$, $m = -1$, con lo que resulta:

$$2PbS + 3.O_2 = 2PbO + 2.SO_2 . \qquad \text{II ec. lim.}$$

2.° — *En la descomposición del clorato de potasio por el calor,* no excediéndose en al temperatura, la reacción a qué se llega puede formularse así:

$$u.\,KClO_3 = x.\,KClO_4 + y.\,KCl + z.\,O_2$$

que solo da dos ecuaciones distintas: $u = x + y$, $3u = 4x+2z$, para sus cuatro incógnitas; luego habrá dos reacciones concomitantes.

En una, el clorato se descompone en perclorato y cloruro, sin liberación de oxígeno; en otra, el clorato se descompone en cloruro y oxígeno, sin formación de perclorato.

$$4\,ClO_3K = 3\,ClO_4K + KCl \qquad (1)$$

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3.O_2 \qquad (II)$$

que multiplicadas por los respectivos coeficientes de proporcionalidad y sumadas, dan:

$$2\,(2m+n)\,KClO_3 = 3m.KClO_4 + (m+2n)KCl + 3n.\,O_2$$

Para el caso de equilibrio entre las dos reacciones, siendo $m = 1$, y $n = 1$, la ecuación se transforma en:

$$\text{I.} \quad 2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2 .$$

Los coeficienes de $KClO_4$ y O_2 indican la proporción de las reacciones límites; así en la igualdad:

$$8KClO_3 = KClO_4 + 7KCl + 10.O_2$$

los valores respectivos son: $m = 1$, $n = 10$.

Para que *m* sea un mínimum, es decir, para que se forme la menor cantidad de perclorato $KClO_4$, se mezcla el clorato de potasio con el bióxido de manganeso.

Reacción de Wachenroder, según *Spring, Stingl* y *Morawski.* Hemos viseto en las páginas 47—61, de nuestro anterior trabajo, que en esta compleja reacción se forman muchos cuerpos, de cuya totalidad no resultó posible dar cuenta exacta por nuestro procedimiento. Mas el *principio de la coexistencia de las reacciones,* nos permitirá llegar a una fórmula bastante satisfactoria, que incluya los cuerpos más notables.

Si bien podrían buscarse por cálculo las reacciones parciales, procedimiento que hemos seguido en un artículo que publicará la Revista del "Centro Estudiantes de Ingeniería", (*) adoptaremos aquí las fórmulas de Wurtz y algunas otras, que ya en parte fueron deducidas en el § II n.º 15. He aquí las de Wurtz, reducidas a moléculas:

$$\text{(I)} \quad 2.SO_2 + 4\,H_2\,S = 4\,H_2O + 3.S_2\,.$$

$$\text{(II)} \quad 2\,SO_2 + 2\,H_2O + S_2 = 2\,S_2O_3H_2$$

$$\text{(III)} \quad SO_2 + 2\,S_2O_3H_2 = SO_2H_2 + S_4O_6H_2.$$

Como Stingl y Morawski parecen haber demostrado que se produce una mezcla de ácido tiónicos, el tri—tetra y penta— apuntaremos las respectivas reacciones del tri y penta, que son las únicas que faltan de la serie:

$$\text{IV.} \quad 6\,SO_2 + 2\,SH_2 = 2\,S_3O_6H_2 + S_2\,;$$

$$\text{V.} \quad 4\,SO_2 + 3.SH_2 + H_2O = S_5O\,H_2 + S_2 + 3\,H_2O.$$

Moissan indica, además, la formación de á. sulfúrico, que no tomamos en cuenta, porque seguramente se produce en una reacción consecutiva, por descomposición parcial de los ácidos tiónicos. Para llegar a la reacción compleja, multiplicaremos

(*) Salió a luz en el curso del pasado año, 1916, abarcando unas 108 páginas.

las ecuaciones (I) a (V), por los respectivos factores indeterminados l, m, n, p, q, sumarémos y simplificarémos:

$$2l.\ SO_2 + 4l.H_2S = 4l.H_2O + 3.l.S_2$$
$$2m.SO_2 + 2mH_2O + m.S_2 = 2m.S_2O_3H_2$$
$$n.SO_2 + 2n.S_2O_3H_2 = n.SO_2H_2 + n.S_4O_6H_2$$
$$6p.\ SO_2 + 2p.SH_2 = p.S_2 \quad 2p.S_3O_6H_2$$
$$4q.\ SO_2 + 3q.SH_2 + q.H_2O = 3q.H_2O + q.S_2 + q.S_5O_6H_2$$

$(2l + 2m + n + 6p + 4q)\ SO_2 + (4l + 2p + 3q)\ SH_2 + m.S_2 + (2m + q)\ H_2O + 2n.\ S_2O_3H_2 = (4l + 3q)\ H_2O + (3l + p + q)\ S_2 + 2m.S_2O_3H_2 + n.SO_2H_2 + 2p.S_3O_6H_2 + n.S_4O_6H_2 + q.S_5O_6H_2$.

A) $(2l + 2m + n + 6p + 4q)\ SO_2 + (4l + 2p + 3q)\ SH_2 + (2m+q)\ H_2O = (3l+p+q-m)\ S_2 + 2\ (m-n)\ S_2O_3H_2 + (4l + 3q)\ H_2O + n.S,O_2H_2 + 2p\ S_3O_6H_2 + n.S_4O_6H_2 + q.S_5O_6H_2$.

Si $l = m = n = p = q = 1$, un modo de formular la reacción, es:

$$15.SO_2 + 9.SH_2 + 3.H_2O = 4.S_2 + 7.H_2O + SO_2H_2 + 2.S_3O_6H_2 + S_4O_6H_2 + S_5O_6H_2 .$$

VI.

Comparación de los métodos algebráicos del Dr. Sorkau y del firmante.

Con objeto de mostrar la concordancia que no puede menos de existir entre los métodos algebráicos seguidos por el profesor Sorkau y nosotros, explanaremos el ejemplo 3.° del III capítulo de su opúsculo, por ambas vías.

Acción del ácido sulfúrico sobre el clorato de potasio.

Dice el doctor Sorkau, páginas 38 a 40:

" El ácido sulfúrico concentrado y bien enfriado reacciona con el clorato de potasio pulverizado, dando bióxido de cloro y oxígeno; al mismo tiempo se forma ácido perclórico. La ecuación

$$t.KClO_3 + u.H_2SO_4 = v.HClO_4 + w.K_2SO_4 + x.H_2O + y.ClO_2 + z.O_2 \qquad (\alpha),$$

nos suministra solamente *cinco* relaciones algebráicas para sus *siete* incógnitas y nos demuestra así, que en ella se encuentran dos reacciones reunidas. Efectivamente, al descomponer la reacción en sus fases, tenemos:

$$a) \qquad 2KClO_3 + H_2SO_4 = 2.HClO_3 + K_2SO_4$$

La acción del ácido sulfúrico quita agua al ácido clórico formado:

$$b) \qquad 2\,HClO_3 = H_2O + 2\,ClO_2 + O.$$

Ahora un caso límite será que todo el oxígeno se desprenda, lo que nos dá la ecuación:

$$I. \qquad 2\,KClO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + 2\,ClO_2 + O,$$

o para que aparezca el oxígeno en ella en forma molecular:

$$I. \qquad 4\,KClO_3 + 2\,H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + 2\,H_2O + 4\,ClO_2 + O_2$$

El segundo caso límite será, que todo el oxígeno, en vez de desprenderse, oxide al ácido clórico, transformándole en el ácido perclórico.

Para los índices desconocidos de la ecuación buscada:

$$u.KClO_3 + v.H_2SO_4 = w.HClO_4 + x.K_2SO_4 + y.H_2O + z.ClO_2,$$

encontramos:

$$u = 2x \qquad u = w + z \qquad \Big\} \; 2x = w + z$$

$$3u+4v=4w+4x+y+2z \qquad \Big\{ \; 3u+3y=2w+4x+2z \qquad \Big\{ \; u+3y=4x$$

$$2v = w+2y \qquad v = x \qquad \Big\} \; 2z=w+2y$$

$$3y=u \qquad 2y=z \qquad 2x=3y \qquad y=w$$

Los valores $u = 2x$, $x = v$, $2x = 3y$, $y = w$, $2y = z$, dan númeos enteros para $x = 3$: $u = 6$, $v = 3$, $x = 3$, $y = 2$, $w = 2$, $z = 4$; de modo que la reacción buscada es:

$$\text{II.} \quad 6\,KClO_3 + 3\,H_2SO_4 = 2\,HClO_4 + 3K_2\,SO_4 + 2H_2O + 4\,ClO_2.$$

Para el caso en que las dos reacciones se equilibran, sumando I y II:

$$10\,KClO_3 + 5\,H_2\,SO_4 = 2\,HClO_4 + 5\,K_2\,SO_4 + 4\,H_2\,O + 8\,ClO_2 + O_2\;.$$

Todos los otros casos están contenidos en la fórmula general, a la que se llega sumando las ecuaciones de los casos límites, multiplicadas por factores de proporcionalidad:

$$6m.KClO_3 + 3m.H_2SO_4 = 2mHClO_4 + 3m.K_2SO_4 + 2m.H_2O + 4m.ClO_2.$$

$$4n.KClO_3 + 2n.H_2SO_4 = 2n.K_2\,SO_4 + 2n.H_2\,O + 4n.ClO_2 + n.O_2.$$

$$2\,(3m+2n)\ KClO_3 + (3m+2n)\ H_2SO_4 = 2m.HClO_4 + (3m+2n)\ K_2SO_4 + 2\,(m+n)\ H_2O + 4(m+n)\ ClO_2 + n.O_2. \quad (R.\ g.).$$

Por el calor de reacción, el bióxido de cloro se descompone parcialmente en oxígeno y cloro, complicándose así el problema ".

Nosotros abordamos directamente la resolución de la ecuación simbólica (α), que expresa en su mayor generalidad el problema, originando las siguientes ecuaciones:

$$t.KClO_3 + u.H_2SO_4 = v.HClO_4 + w.K_2SO_4 + x.H_2O + y.ClO_2 + z.O_2 \qquad (\alpha).$$

(1) $t = 2w$ para el K.
(2) $t = v + y$ „ „ Cl.
(3) $3t + 4u = 4v + 4w + x + 2y + 2z$ para el O.
(4) $2u = v + 2x$ „ „ H.
(5) $u = w$ „ „ S.

La consideración de las paridades nos lleva a las relaciones auxiliares: $t = 2t'$, por la (1); $v = 2v'$, por la (4); $y = 2y'$, por la (2) y $x = 2x'$, por la (3), llevando en cuenta las primeras. Así el sistema se reduce al A:

$$A \left\{ \begin{array}{lr} t' = w & (1) \\ t' = v' + y' & (2) \\ 3t' + 2u = 4v' + 2w + x' + 2y' + z & (3) \\ u = v' + 2x' & (4) \\ u = w & (5) \end{array} \right.$$

Si substituímos en las (2), (3) y (4) *w* en vez de *t'* y *u*; tenemos el nuevo sistema B equivalente:

$$B \left\{ \begin{array}{lr} t' = u = w & (1 \\ \hline w = v' + y' & (1) \\ 3w = 4v' + x' + 2y' + z & (2) \\ w = v' + 2x' & (3) \end{array} \right.$$

Eliminando en éste la y' resulta:

$$w = 2v' + x' + z \qquad (e.\ r.),$$

con lo que el sistema se convierte en D.

$$D \left\{ \begin{array}{ll} t' = u = w & (1 \\ w = v' + y' & (2 \\ \hline w = v' + 2x' & (1) \\ w = 2v' + x' + z & (2) \end{array} \right.$$

Del sistema reducido sale eliminando la w $o = v' - x' + z$, que escribiremos:

$$x' - v' = z, \quad \text{ecuación final,}$$

que se satisface por $x' = 2z$, $v' = z$, siendo los valores generales: $x' = 2z + p$, $v' = z + p$, es que p es una indeterminada que recibe valores enteros. De la (1) sale:

$$w = v' + 2x' = (z + p) + 2(2z + p) = 5z + 3p.$$

De la (2 de D: $y' = w - v' = (5z + 3p) - (z + p) = 4z + 2p$. De la (1 $t' = w = 5z + 3p$, $u = w = 5z + 3p$. Quedando en este caso las incógnitas expresadas por la sola z y la no determinada p. Escribiendo por orden las incógnitas y llevando en cuenta las relaciones auxiliares tenemos:

$t' = 5z + 3p$, $t = 10z + 6p$; $u = 5z + 3p$; $v' = z + p$,
$v = 2z + 2p$; $w = 5z + 3p$, $x' = 2z + p$, $x = 4z + 2p$;
$y' = 4z + 2p$, $y = 8z + 4p$; $z = z$, variable independiente.

Las condiciones que deben realizarse para que las incógnitas sean positivas, son:

$t' = 5z + 3p > 0$ de donde $p > -\frac{5}{3} z$ (a)
$u = 5z + 3p > 0$ de donde sale el mismo límite (a)
$v' = z + p > 0$ de donde $p > -z$ (b)
$w = 5z + 3p > 0$ de donde límite (a)
$x' = 2z + p > 0$ de donde $p > -2z$ (c)
$z = z > 0$
$y' = 4z + zp > 0$ de donde el mismo límite (c)

El mayor de los límites inferiores es (b) y por no haber límites superiores es el único que debe considerarse.

Como los coeficientes de las incógnitas son positivos y la indeterminada p *entra* aditivamente en sus expresiones, podemos suponer a p cualquier valor, empezando desde $p = 0$, si a z le atribuímos el valor $z = 1$.

Tenemos, pues, para $z = 1$, $p = 0$; $t' = 5$, $t = 10$, $u = 5$, $v' = 1$, $v = 2$, $x' = 2$, $x = 4$, $y' = 4$, $y = 8$, $z = 1$, que substituídos en la reacción simbólica (α) dan:

$$10.KClO_3 + 5\,H_2\,SO_4 = 2\,HClO_4 + 5\,K_2\,SO_4 + 4\,H_2O + 8ClO_2 + O_2 \qquad (1)$$

que es la *reacción de equilibrio* del profesor Sorkau.

Vemos, pues, que ésta puede hallarse asignando a z cualquier valor (de preferencia 1) y a la indeterminada el *cero*, y simplificando si hay lugar. Mas, esta regla solo vale para sistemas de n ecuaciones con $(n + 2)$ incógnitas.

Supongamos ahora $z = 4$. El límite (b) será: $p > -4$, y por tanto $p = -3, -2, -1, 0, 1 \ldots\ldots$

Tomando $z = 4$, $p = -3$, viene: $t' = 11$, $u = 11$, $v' = 1$, $w = 11$, $x' = 5$, $y' = 10$ y la reacción es:

$$22\,KClO_3 + 11\,H_2SO_4 = 2\,HClO_4 + 11\,K_2\,SO_4 + 10\,H_2O + 20\,ClO_2 + 4.O_2 \qquad (2)$$

Si $z = 4$; $p = -2$ es: $t' = 14$, $u = 14$, $v' = 2$, $w = 14$, $x' = 6$, $y' = 12$, y la reacción sería:

$$28\,ClO_3\,K + 14\,H_2\,SO_4 = 4\,HClO_4 + 14\,K_2SO_4 + 12\,H_2O + 24\,ClO_2 + 4.O_2 \qquad (3)$$

Si $z = 4$, $p = -1$, sería: $t' = 17$, $u = 17$, $v' = 3$, $w = 17$, $x' = 7$, $y' = 14$; la reacción es:

$$34\,KClO_3 + 17\,H_2\,SO_4 = 6\,HClO_4 + 17\,K_2SO_4 + 14\,H_2O + 28\,ClO_2 + 4.O_2 \qquad (4)$$

Si $z = 4$, $p = 0$, simplificando, viene la reacción de equilibrio.

Con $z = 4$, $p = 1$, viene: $t' = 23$, $u = 23$, $v' = 5$, $w = 23$, $x' = 9$, $y' = 18$, y la reacción es:

$$46\,KClO_2 + 23\,H_2SO_4 = 10.HClO_4 + 23\,K_2SO_4 + 18\,H_2O + 36\,ClO_2 + 4.O_2 \qquad (5)$$

Si ahora en la fórmula de la reacción general del profesor Sorkau, ponemos $m = 1$, $n = 4$, obtendremos los coeficientes de nuestra fórmula (2). Si en la primera hacemos $m = 2$, $n = 4$, se verifica nuestra fórmula (3), y la (4) quedará verificada por $m = 3$, $n = 4$.

Fácilmente se advertirá la correspondencia constante entre nuestra fórmula general y la ya mencionada del profesor Sorkau. Pongamos en parangón ambas fórmulas:

$$2\,(3m + 2n)\,KClO_3 + (3m + 2n)\,H_2SO_4 = 2m.HClO_4 + (3m + 2n)\,K_2SO_4 + 2\,(m + n)\,H_2O + 4\,(m + n)\,ClO_2 + n.O_2. \qquad (S).$$

$$2\,(5z + 3p)\,KClO_3 + (5z + 3p)\,H_2SO_4 = 2\,(z + p)\,HClO_4 + (5z + 3p)\,K_2SO_4 + 2\,(2z + p)\,H_2O + 4\,(2z + p)\,ClO_2 + z.O_2 \qquad (P).$$

Si suponemos conocidas las cantidades *m* y *n* de la (S), para hallar los valores le *z* y *p*, que les corresponden, nos bastará identificar dos coeficientes, distintos, por ejemplo:

$$5z + 3p = 3m + 2n \quad \text{del } H_2SO_4;$$
$$2z + p = m + n \quad \text{del } H_2O;$$

de las que resultan: $z = n$, $p = m - n$.

Así suponiendo $m = 3$, $n = 1$, la fórmula (S) dá:

$$2\,(11)\,KClO_3 + 11\,H_2SO_4 = 6HClO_4 + 11H_2SO_4 + 2\,(4)\,H_2O + 4.4.ClO_2 + O \qquad (S')$$

Para la (P) será: $z = 1$, $p = 3 - 1 = 2$, y los coeficientes vienen a ser:

$$2\ (5.+3.2)\ KClO_3 + (5\ +3.2)\ H_2SO_4 = 2\ (1+2)\ HClO_4$$
$$+ (5.1+3.2)\ K_2SO_4 + 2\ (2+2)\ H_2O +$$
$$4\,(2+2)\ ClO_2 + O_2 = (S').$$

Si, por el contrario, fueran conocidas *z* y *p*, las ecuaciones para hallar *m* y *n* podrían ser:

$$3m + 2n = 5z + 3p$$
$$m + \ n = 2z + \ p$$

de las que se deduce: $m = z + p$, $n = z$; si llevamos estos valores a la (S), sus coeficientes se convierten en los de la ecuación (P).

Demostrada la identidad de las fórmulas (S) y (P), veamos ahora cómo de la nuestra, (P), podemos deducir las *ecuaciones límites* que sirvieron para establecer la (S).

Como *un caso límite* es que todo el *oxígeno* se desprenda, vale decir, que no se produzca *perclorato,,* se establecerá la condición anulando el coeficiente de esa sal; pondremos, por tanto, $z+p = O$, $z = -p$. El mínimo valor asignable a *z* es $z = 1$, y así, $p = -1$, y llevando estos valores a la (P) ésta se convierte en:

$$2\,[5.1 + 3\ (-1)\,]\,KClO_3 + [\ 5.1 + 3\ (-1)\ ]\,H_2SO_4$$
$$= 2\ (1 - 1)\ HClO_4 + [\ 5.1 + 3\ (-1)\ ]\,K_2\ SO_4\ + 2\ (2.1 - 1$$

$H_2O + 4\ (2.1-1)\ ClO_2 + 1.O_2$ es decir: $4KClO_3 + 2H_2\ SO_4 = 2.K_2SO_4 + 2H_2\ O + 4ClO_2 + O_2$ (idéntica a la I)

El *segundo caso límite* es que todo el oxígeno, en vez de desprenderse, oxide al ácido clórico, transformándole en a. perclórico. Esto implica hacer nulo el coeficiente del oxígeno, es decir, poner $z=o$, en la (P). Si asignamos a la indeterminada *p* el mínimo valor positivo $p = 1$, los coeficientes serán:

$2\ (5.0 + 3.1)\ KClO_3 + (5.0 + 3.1)\ H_2SO_4 = 2\ (0 + 1)$ $HClO_4 + (5.0 + 3.1)\ K_2SO_4 + 2\ (2.0 + 1)\ H_2O + 4$ $(2.0 + 1)\ ClO_2 + 0.O_2$ es decir: $6KClO_3 + 3H_2SO_4 =$ $2HClO_4 + 3K_2SO_4 + 2.H_2O + 4ClO_2$ (idéntica a la II).

Si multiplicamos ahora la I y II por los respectivos coeficientes de proporcinalidad *m* y *n* y sumamos ordenadamente es claro que llegamos, partiendo de nuestra fórmula (P), a la general del Dr. Sorkau (S).

La tesis se demostrará con mayor extensión y para toda especie de sistemas en la publicación que aparecerá en los "Anales de la Sociedad científica argentina" (*).

(*) Apareció el primer artículo en el nº de Mayo y Junio de 1916. No sabemos cuando se publicará otro, ni menos cuando terminará el largo trabajo entregado hace ya mucho tiempo.

ANGEL PÉREZ HERNÁNDEZ

Buenos Aires, julio de 1916.