

S O B R E L A D E C O L O R A C I O N C O N H I P O C L O R I T O S

por

A. Rius y Miró

PRESENTADO EN LA SECCIÓN DE CIENCIAS FÍSICAS POR EL ACADÉMICO SR. R. MOURELO

I. APLICACIONES DEL CLORO A LA DECOLORACIÓN.—El problema de la transformación de la sal común en un álcali, ya sea la sosa cáustica o bien el carbonato sódico, ha tropezado siempre con la dificultad del aprovechamiento del cloro. El procedimiento de Leblanc separa este elemento en forma de ácido clorhídrico, cuyas aplicaciones no han marchado nunca al compás de la demanda creciente de álcalis. Con el procedimiento Solvay el problema recibe la peor de las soluciones, puesto que todo el cloro es eliminado en forma de cloruro cálcico, cuerpo sin aplicaciones industriales importantes, que permitan pensar en su recuperación y aprovechamiento. Finalmente, en el procedimiento electrolítico, iniciado en escala industrial por I. Stroof en Griesheim hacia el año 1895, aun cuando se dispone de energía eléctrica barata, sólo es posible económicamente si el cloro encuentra fácil y remuneradora salida en el mercado, motivo por el cual la sosa cáustica electrolítica únicamente puede competir con la Solvay en la medida de las aplicaciones del cloro (W. J. Müller, *Die Chemische Fabrick*, 1928, 309).

La necesidad de buscar nuevas aplicaciones al cloro elemental, y de perfeccionar las antiguas, se deja sentir mucho más intensamente en nuestros días, al aparecer pujantes industrias que lanzan al mercado productos capaces de competir económicamente con el cloro y sus derivados. Tal sucede con los hipocloritos como decolorantes, que encuentran un rival cada vez más peligroso en el agua oxigenada, preparada actualmente a grandes concentraciones, lo que facilita su transporte, estable y relativamente económica.

Hasta hace poco tiempo, el agua oxigenada se empleaba como decolorante únicamente para materias caras o delicadas, y en escala industrial sólo encontraba aplicación en el blanqueo de la lana. Para el algodón, los únicos decolorantes industriales eran, desde hace mucho tiempo, los

hipocloritos de sodio o de calcio, y en el dominio doméstico las llamadas *lejías* son también disoluciones de hipoclorito sódico. En nuestros días estas lejías van siendo sustituidas por mezclas de jabón con derivados del agua oxigenada, especialmente con perborato sódico (Persil, etc.), y en escala industrial, según G. Adolph (Z. Elektroch. 36, 146 [1930]), en los Estados Unidos el agua oxigenada empieza a emplearse en el blanqueo del algodón.

La superioridad del agua oxigenada sobre el cloro, desde el punto de vista del blanqueo, está en que la primera es un oxidante mucho menos enérgico y, por tanto, de acción mucho más fácil de regular que el segundo. Además los hipocloritos tienen reacción alcalina, lo que perjudica a las fibras textiles de origen animal, y en disolución neutra o ácida son inaplicables por su excesiva energía (Véase S. R. Trotman y E. L. Thorp, *The principles of bleaching and finishing of cotton*, Londres 1927), en tanto que el peróxido de hidrógeno es neutro. Además, el oxígeno desprendido durante la descomposición de este último cuerpo ejerce una acción mecánica, que contribuye a arrancar de las fibras las materias sólidas insolubles que las ensucian. En cambio, su acción decolorante es tan débil que obliga casi siempre a trabajar en caliente; otro de los inconvenientes, quizás el más grave que se atribuye a los hipocloritos, es su acción oxidante sobre la fibra celulósica, lo que se traduce por una pérdida de resistencia y de peso del tejido.

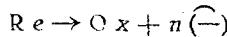
El estudio de la bibliografía, bastante antigua, concerniente a la relación entre el poder decolorante de los hipocloritos y su alcalinidad o acidez, nos llevó a la creencia de que una investigación sobre este tema, realizada con los medios de que hoy se dispone, podría resolver el problema técnico de la regulación de la velocidad del blanqueo, y al mismo tiempo descubrir las condiciones de mínimo ataque de la fibra. La dificultad mayor con que, hasta hace poco tiempo, se habría tropezado, consiste en la determinación de la concentración de los iones hidrógeno en las disoluciones de hipocloritos, y para nosotros estaba resuelta gracias a los trabajos realizados en nuestro laboratorio por la señorita G. V. Arnal (Tesis doctoral, Zaragoza, 1929), que determinó muy exactamente la relación entre el potencial del electrodo de cloro y el pH del medio. Por otra parte, sentíamos la curiosidad científica de saber si existe la relación que el concepto termodinámico de afinidad permite prever entre el potencial y el poder oxidante, aun estando seguros de que esta cuestión no puede resolverse con exactitud empleando como agente oxidado la celulosa o materias colorantes de constitución forzosamente complicada y como oxidante uno tan poco reversible como es el cloro o sus derivados.

2. CONSIDERACIONES SOBRE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN Y DE REDUCCIÓN.—Antes de seguir adelante será necesario estudiar la relación teórica entre el poder oxidante y el potencial de un electrodo inatacable sumergido en la disolución de aquél. Que tal relación debe existir se deduce inmediatamente con sólo pensar que el potencial es uno de los factores de la energía libre (siendo el otro la cantidad de electricidad, deducida fácilmente de la ley de Faraday) y que ésta es idénticamente igual a lo que llamamos afinidad de una reacción, a su vez, medida numérica de la tendencia de esta última a realizarse.

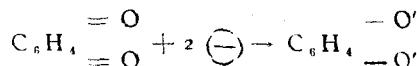
El potencial de un oxidante o de un reductor a 25° C. tiene por expresión

$$\varepsilon = C + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{Ox}{Re} \quad (1)$$

en la que C es una constante que depende de la naturaleza química del sistema y del electrodo de referencia, n es el número de cargas eléctricas que intervienen en la transformación supuesta reversible



y Re y Ox las concentraciones del reductor y del oxidante que se hallan en la forma representada en esta transformación electroquímica. Por ejemplo, el potencial de un sistema formado por quinona $C_6H_4 = \overset{=O}{\underset{=O}{\text{C}_6\text{H}_4}}$ e hidroquinona, a la que suponemos capaz de formar los iones $C_6H_4 = \overset{-O'}{\underset{-O'}{\text{C}_6\text{H}_4}}$ puede ser atribuido a la transformación



y en este caso n será igual a 2, Re significará la concentración de la parte de la hidroquinona que se encuentre en forma de ión divalente y Ox la de la quinona.

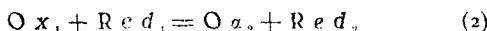
La fórmula (1) sólo puede aplicarse directamente en contados casos, ya que el análisis de una disolución o la receta seguida al prepararla únicamente nos dan la concentración total del oxidante y del reductor, independientemente de la forma en que se hallen. L. Michaelis (*Oxydations-Reductions Potentiale, Berlin, 1929*) ha calculado, para algunos casos, el potencial del sistema en función de las concentraciones totales, y en las fórmulas obtenidas interviene siempre la concentración de los hidrógeno-iones como es fácil de comprender, si se tiene en cuenta que la concentración

ción de los iones de todo ácido o base dependen del pH del medio. Como ejemplo ponemos a continuación la expresión hallada para el potencial del electrodo quinona-hidroquinona, que a 25° C. es:

$$E = 0,0295 \lg \left[\frac{O \times t}{R e t} (k_1 k_2 + k_1 h + h^2) \right] + E^{\circ}$$

Oxt y Ret representan la concentración *total* de la quinona y de la hidroquinona, respectivamente, k_1 y k_2 las dos constantes ácidas de esta última, h la concentración de los iones hidrógeno y E° una constante.

Esta expresión, que para otros sistemas tiene otra forma, aunque las variables sean las mismas, demuestra que el potencial depende del logaritmo de la concentración de los hidrógeno-iones y, por tanto, del exponente de hidrógeno. Frecuentemente, para intervalos bastante grandes de la escala de pH, la función es lineal y la recta representativa tiene un coeficiente angular que varía desde cero hasta 0,0591 voltios por unidad de pH. Las curvas potencial pH de los principales oxidantes fuertes han sido determinadas en este laboratorio por la doctora señorita A. García de la Puerta (*Tesis doctoral, Zaragoza, 1929*). Los químicos tienen la costumbre de llamar oxidaciones a las transformaciones en las que es oxidado el cuerpo que les interesa, aunque sepan perfectamente que al mismo tiempo otro cuerpo ha de reducirse. Por tanto, en cualquier momento de la transformación, que puede ser representada por el esquema



siendo $O \alpha_1$ y $O \alpha_2$ el cuerpo oxidante antes y después de actuar como a tal, y Red_1 y Red_2 el cuerpo oxidado, antes y después de su oxidación, existirán en el sistema los grados, superior e inferior, de oxidación del oxidante y del reductor, es decir, será una mezcla de dos sistemas de *redoxidación*, palabra que hemos justificado en otro lugar (Véase An. de la Soc. Esp. de F. y Q. 27, 611 [1929]).

La reacción (2) tenderá a producirse con tanta más *fuerza* cuanto mayor sea la diferencia entre los potenciales de los procesos

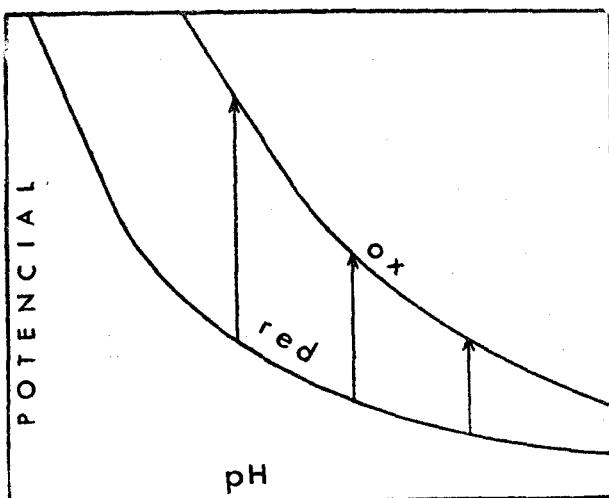


En la figura 1.^a hemos representado arbitrariamente la curva potencial pH, es decir, al potencial del oxidante y del reductor en función del exponente de hidrógeno. Las dos curvas convergen hacia los pH elevados, y, en este caso, la oxidación será más enérgica en la región ácida que en la alcalina. Podrían converger las dos curvas en la región ácida y entonces pasaría lo contrario, como también es posible el caso en que las dos cur-

vas se mantuviesen paralelas, y por tanto que la energía del proceso fuese independiente de pH. Por fin, la figura 1.^a permite comprender que el carácter oxidante o reductor de un cuerpo frente a otro depende del pH, ya que más allá del punto donde se cortan las dos curvas *Red* y *Ox* el reductor se convierte en oxidante y viceversa.

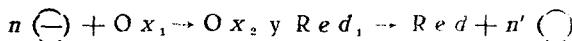
Los potenciales representados por las curvas de la figura 1.^a se refieren a un electrodo sumergido en una disolución donde sean iguales las concentraciones de los dos cuerpos que intervienen en la reacción electro-

Fig. 1.^a



química. (En el caso de la quinona, la concentración de ésta debe ser igual a la de los iones $C_6H_4 < O'$). Por otra parte, el logaritmo de la relación entre estas dos concentraciones es directamente proporcional al potencial del sistema de redoxidación (véase la fórmula (1)), y por tanto, cada una de aquellas relaciones, cuyo valor evidentemente no está sujeto a ninguna condición, corresponde una curva en el plano potencial pH, de donde resulta que el potencial de un sistema puede modificarse alterándose la relación entre los dos grados de oxidación que lo forman.

Supongamos los dos sistemas de redoxidación que antes hemos representado por las transformaciones



unidos eléctricamente, formando una pila cuya f. e. m. constituirá la medida de la energía libre de la combinación de estos dos sistemas, es decir, de la reacción (2). Al unir los dos polos de esta pila se obtendrá una co-

riente que durará hasta que el sistema se halle en equilibrio, ya que en este momento la energía libre y con ella la f. e. m. de la pila deben ser nulas. Para ello será necesario que las transformaciones, en ambos electrodos, hayan progresado lo justo para que sus potenciales sean iguales. Por tanto, el equilibrio a que tienda la reacción entre un oxidante y un reductor está perfectamente determinado por los potenciales de los dos sistemas de redoxidación que en él pueden considerarse; y cuanto anteriormente hemos demostrado para la influencia del exponente de hidrógeno en la energía de un oxidante frente a un reductor determinado, puede aplicarse sencillamente al estado de equilibrio posible entre ellos.

Las consideraciones que acabamos de exponer constituyen una teoría general de los procesos de oxidación y de reducción. Su comprobación, que actualmente ensaya uno de nuestros alumnos en el terreno experimental, sólo puede esperarse en sistemas cuya actividad electromotriz permita medidas exactas de potenciales, y por tanto excluye a todos los oxidantes de potencial igual o superior al del oxígeno que, como es sabido, no se establece de una manera reversible, sino a temperaturas tan elevadas que excluyen al agua como disolvente.

3. EL POTENCIAL DEL ELECTRODO DE CLORO EN FUNCIÓN DEL EXPOSITOR DE HIDRÓGENO DEL MEDIO.—Como acabamos de ver, el poder oxidante, en general, depende del pH del medio, y en el caso del poder decolorante del cloro o de los hipocloritos, trabajos ya antiguos demuestran plenamente que existe esta dependencia. En efecto, está perfectamente conocido que los hipocloritos, en presencia de un exceso de álcali, decoloran más lentamente y con menos energía que en presencia de abundantes iones H. Sin embargo, hasta ahora las únicas regiones de la escala de acidez que se han podido estudiar son las muy ácidas y las muy alcalinas; porque no existía un método directo de determinación de exponentes de hidrógeno, en disoluciones tan fuertemente oxidantes como son las de los hipocloritos, ni se conocía, con suficiente exactitud, la constante de disociación del ácido hipocloroso, con la cual hubiese sido posible calcular el grado de hidrólisis de aquellas disoluciones, y por tanto la concentración de los iones hidrógeno de una disolución preparada disolviendo un hipoclorito sólido absolutamente puro. De aquí que los únicos casos estudiados hasta ahora son aquellos en que junto con el hipoclorito existe un exceso de álcali o de ácido valorable después de destruir, con agua oxigenada o con un catalizador, el cloro activo de la disolución.

Bajo nuestra dirección, la doctora señorita G. V. Arnal estudió el potencial de una lámina de platino sumergida en disoluciones de pH cuidadosamente determinado con el electrodo de hidrógeno, a las cuales se ha-

bia añadido la cantidad de hipoclorito sódico necesario para obtener una disolución 0,05 n en cloro activo, previamente acidificado o alcalinizado, para que su pH propio difiere lo menos posible del de la disolución a que era añadido. Con esta precaución, y empleando disoluciones formadas por mezclas de fosfatos, ácido fosfórico y sosa cáustica, en las regiones de máxima amortiguación, al añadir el hipoclorito no podía variar el exponente de hidrógeno, cuyo valor quedaba determinado rigurosamente.

El potencial del electrodo de cloro, en líquidos de pH no superior a 11, se establece con rapidez, y al cabo de media hora alcanza un valor constante durante varias horas. Finalmente, la descomposición del hipoclorito, muy rápida en una determinada región de los exponentes de hidrógeno, provoca una variación continua del potencial. Las medidas obtenidas en régimen de pH < 11 pueden repetirse con la concordancia igual a la sensibilidad de nuestro artificio para la medida de potenciales que no permite precisar más que $\pm 0,002$ voltios. En la región más alcalina, el potencial tarda tanto en establecerse constante que las medidas hechas no ofrecen ninguna seguridad.

Los puffers empleados tenían una composición variable con el exponente de hidrógeno. La determinación hecha en la región más alcalina lo fué con un amortiguador 0,2176 n en PO_4^{3-} y 0,7824 n en Na^+ lo que corresponde a una ionalidad igual a 1,465. En la región ácida se empleó una disolución 0,6578 n en PO_4^{3-} y 0,3422 n en Na^+ es decir, con la ionalidad igual a 2,316.

Los resultados obtenidos, que copiamos a continuación, permiten deducir el exponente de hidrógeno de una disolución de hipoclorito sódico 0,05 n. en cloro activo, determinando experimentalmente el potencial de una lámina de platino introducida en ella. Como los iones cloro influyen considerablemente en el valor de este potencial, es necesario advertir que la disolución de hipoclorito sódico ha de ser preparada haciendo pasar una corriente de cloro puro por una disolución de sosa cáustica, suficientemente diluida para que no precipite cloruro sódico. En estas condiciones, la concentración del cloro activo es igual al doble del ión cloro, cuya concentración queda así definida por la del primero. Todos los experimentos han sido realizados con una concentración de cloro activo tan pequeña que en los resultados obtenidos apenas puede influir la mayor o menor perfección con que se haya llevado a cabo la reacción entre el cloro y la sosa cáustica, es decir, la riqueza en iones cloro de la disolución de hipoclorito.

Los potenciales están referidos al electrodo normal de calomelanos. La temperatura es $25 \pm 0,2^\circ$ C.

C u a d r o I

P H	Potencial	P H	Potencial
12,68	0,453	6,50	0,890
11,23	0,539	5,97	0,937
10,47	0,537	5,29	0,979
10,15	0,594	3,13	1,131
7,49	0,676	2,31	1,158
7,70	0,815	1,76	1,171
6,77	0,885		

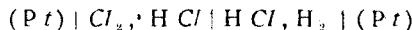
Estos datos permiten ver que en la región muy ácida el potencial tiende a hacerse independiente del exponente de hidrógeno. Entre $pH = 3,1$ y $pH = 9,5$ los puntos determinados se sitúan en una recta de coeficiente angular igual a $-0,0715$, con la máxima divergencia de $0,010$ voltios. Por tanto, la concordia con la teoría ordinariamente admitida para este electrodo no es muy perfecta, ya que a 25° C. el coeficiente angular máximo explicable es de $-0,0591$ voltio por unidad de pH.

4. INFLUENCIA DE LOS CLORUROS ALCALINOS EN EL POTENCIAL DEL ELECTRODO DE CLORO.—Si la teoría generalmente aceptada para el mecanismo de la actividad electromotora del cloro fuese cierta y obedeciese a la reacción electroquímica $Cl_2 \rightarrow 2 Cl' + 2 (+)$ el potencial de este elemento a 25° C. debería tener por expresión:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{0,059}{2} \ln \frac{[Cl_2]}{[Cl']}, \quad (3)$$

es decir, debería ser una función lineal del logaritmo de la concentración de los iones cloro, con el coeficiente angular $-0,0591$.

La bibliografía relativa a esta cuestión es escasísima, y sintéticamente no creemos que haya sido estudiada nunca. Dolezalek (*Z. phys. Ch.* 26, 321 [1898]) estudió la pila



con cloro a saturación, y por tanto a concentración muy variable al modificar la del ácido clorhídrico empleado como electrolítico. De aquí que sus datos no puedan ser utilizados para comprobar la fórmula del electrodo de cloro. Wilke y Kieningen (*Z. phys. Ch.* 116, 215 [1925]) han hecho algunas medidas con una pila análoga, sustituyendo parcialmente el ácido clorhídrico por el cloruro sódico, y algunos otros investigadores han publicado datos aislados que permiten asegurar que en medio ácido la dependencia entre el potencial del cloro y la concentración de sus iones

no es la que se deduce de la fórmula más arriba indicada. En medio alcalino, el estudio de la bibliografía acerca del potencial del electrodo de cloro no suministra ningún dato de interés.

Para nuestro objeto, nos convenía principalmente conocer las modificaciones que introduce la presencia de sales diversas en el potencial de las disoluciones de hipocloritos neutros o alcalinos, ya que las disoluciones ácidas, por su agresividad excesiva, no se aplican en la técnica de la decoloración. En primer lugar se presentó el inconveniente de la inestabilidad de las disoluciones de hipocloritos ocasionada por los iones Cl^- , agravada por la circunstancia de que en la región alcalina el potencial del cloro se establece muy lentamente y además de una manera irreproducible, desde el momento en que existe en el electrolito una concentración considerable de cloruros. Todos nuestros esfuerzos, encaminados a conseguir resultados concordantes, fueron inútiles, y frecuentemente, al reproducir un experimento, se obtenían voltajes que diferían hasta en 50 milivoltios. Sin embargo, la acumulación de datos y la extensión abarcada por nuestras medidas permiten llegar a conclusiones que ofrecen interés y que explican perfectamente los resultados obtenidos en los ensayos de decoloración y ataque de las fibras textiles.

Con el electrodo de cloro, en medio ácido, los potenciales se establecen rápida y exactamente, bastando que la lámina de platino empleada como soporte inerte esté limpia y acabada de calcinar antes de introducirla en el electrolito. Con las circunstancias reunidas en nuestros experimentos podemos afirmar que los resultados obtenidos son reproducibles hasta los dos milivoltios, límite que, como hemos dicho, es el mismo de la sensibilidad del artificio experimental con el que hemos realizado las medidas.

Medidas con disoluciones alcalinas de hipocloritos.—El hipoclorito se preparaba haciendo llegar una corriente de cloro (1) a una disolución muy concentrada de soda cáustica (alrededor de 30° Bé) pura, exenta de cloruros y carbonatos, obtenida de otra saturada y clarificada por reposo. Enfriando exteriormente el frasco cerrado donde se efectúa la reacción, y haciendo que ésta vaya lentamente, se consigue un rendimiento casi teórico de hipoclorito. Al mismo tiempo, se precipita una cantidad muy grande de sal que conviene separar, de vez en cuando, filtrando a través de un embudo de placa. El final de la reacción se conocía potenciométricamente por un método cuya idea original se debe a *Erich Müller* (*Z. Elektroch.*

(1) Séanos permitido, en este lugar, agradecer al Dr. Guillermo Müller, director de la Sociedad Electroquímica de Flix, la bomba de cloro líquido que puso amablemente a nuestra disposición.

31, 31, 323 [1925]). Para ello, introducíamos un electrodo de platino en el líquido donde se producía la reacción y lo uníamos eléctricamente, mediante un sifón lleno de disolución saturada de sal, con el electrodo normal de calomelanos. En el momento en que la pila así formada presentaba el potencial 0,600 voltios dábamos por terminada la reacción entre el cloro y el álcali, aunque la neutralización exacta corresponde a los 0,700 voltios, porque una pequeña cantidad de soda cáustica, en exceso, aumenta considerablemente la estabilidad de las disoluciones de hipoclorito sódico.

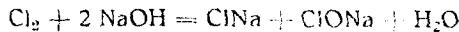
Por este procedimiento es fácil obtener disoluciones con el 25 a 30 gramos de cloro activo por 100 cc. que, después de diluidas hasta hacerlas aproximadamente normales, eran muy estables y sólo contenían el 10 por 100 del cloro activo en forma de cloruro.

Los electrodos estaban constituidos por una laminita de platino brillante de $1,5 \times 2$ cm². soldada a un hilo del mismo metal montado en un tubo de vidrio. La disolución investigada y este electrodo se disponían en un recipiente de vidrio provisto de un tubo en forma de sifón con llave que servía para unirlo al electrodo patrón, comprobado por comparación con el electrodo normal de hidrógeno.

Todas las medidas que damos a continuación se refieren al electrodo normal de calomelanos, y fueron realizadas en el termostato a la temperatura de 25° c. + 0,2° c.

Las disoluciones obtenidas se preparaban por medio de la de hipoclorito con la de los cloruros de litio, sodio o potasio, exactamente valoradas, pesando cloruro argéntico. Las sales de sodio y de potasio fueron recristalizadas de un preparado purísimo de Kahlbaum. El cloruro de litio es de Merck y se purificó mediante cinco cristalizaciones, después de eliminar con ácido sulfídrico y con amoníaco trozos de metales pesados.

La primera serie se realizó con disoluciones 0,00558 n en cloro activo, obtenidas por dilución de una disolución de hipoclorito sódico concentrado con menos cloruro sódico del que correspondería a la ecuación



de suerte que, no añadiendo ningún cloruro, las disoluciones resultaban 0,00144 moleculares de ClNa.

Ante la dificultad de preparar los hipocloritos de potasio y de litio suficientemente puros, desistimos de ello, de suerte que las determinaciones hechas con cloruro potásico o lítico debe entenderse que existe también el sodio. Su concentración es tan pequeña (0,00423 normal en ion sodio) que puede despreciarse comparándola con la de los cloruros añadidos, puesto que, en el caso más favorable, que es la determinación hecha con

cloruro de litio 0,1 molecular, la concentración de éste es ya veinticinco veces superior a la del cloruro sódico. El exponente de hidrógeno de la disolución sin cloruros añadidos está comprendido entre 10,5 y 11.

MEDIDAS CON ClO Na 0,00558 N. TEMPERATURA: 25° C.

Cuadro II
Cloruro de litio

Molaridad del Cl L_2	Potencial — Voltios
0,000	0,526
0,100	0,539
0,200	0,538
0,566	0,629
1,140	0,766
1,700	0,812
2,260	0,793
2,840	0,763
4,030	0,807
5,760	0,848

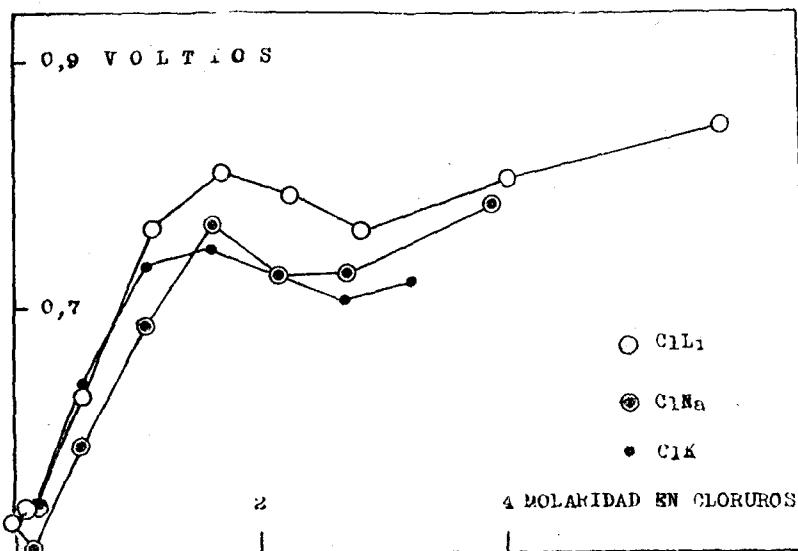
Cuadro III
Cloruro de sodio

Molaridad en Cl Na	Potencial — Voltios
0,000	0,528
0,150	0,507
0,541	0,588
1,087	0,686
1,622	0,769
2,160	0,717
2,715	0,728
3,905	0,784

Cuadro IV
Cloruro potásico

Molaridad en Cl K	Potencial — Voltios
0,000	0,527
0,200	0,542
0,534	0,639
1,087	0,733
1,620	0,747
2,160	0,730
2,710	0,707
3,250	0,721

Todas las medidas de potencial fueron realizadas al cabo de veinticuatro horas de montado el electrodo, y las más inseguras son las correspondientes a disoluciones concentradas de cloruros. Esta inseguridad no es obstáculo para ver perfectamente que la curva que representa los voltajes en función de la molaridad en cloruros (véase la fig. 2.^a) tiene la forma siguiente: En primer lugar, con concentraciones de cloruros comprendidas entre 0 y 0,1 molares el potencial baja, para pasar por un mínimo (cuya

Fig. 2.^a

existencia y posición se estudió más detalladamente en la serie realizada con disoluciones 0,05 n en cloro activo, que describiremos inmediatamente), sube después rápidamente, para alcanzar un máximo, seguido de un mínimo poco acusado y, finalmente, sube con lentitud, de una manera continua, hasta las concentraciones correspondientes a la saturación.

Prescindiendo del máximo, cuya explicación es muy difícil, estamos en condiciones de comprender la marcha general de estas curvas. Las concentraciones pequeñas de cloruros actúan, por su ion cloro, haciendo disminuir el potencial, aunque en grado muy inferior a lo que exige la fórmula (3), sobre el potencial del electrodo de cloro. Tan pronto como la concentración del cloruro adquiere un valor considerable, en este caso, por encima de 0,2 molar, el efecto salino (acción de las sales neutras), tan frecuente y tan importante para muchos fenómenos, deja sentir su influencia en el sentido de aumentar la actividad del ácido hipocloroso libre. En

efecto, las sales neutras hacen casi siempre que el factor de actividad de los componentes eléctricamente neutros sea superior a la unidad, y el aumento de actividad de los ácidos débiles, en presencia de sales, es un hecho muy general (véanse algunos ejemplos en el libro de *Heucken, Lehrbuch der chemischen Physik*, pág. 451, donde, además, se podrá comprobar que la acción del cloruro de litio es mayor que la del cloruro de sodio, como la de éste es más enérgica que la del cloruro potásico). Por otra parte, expresando la constante de ionización de un ácido AH con arreglo a las teorías actuales de los electrolitos, es decir, introduciendo los factores de actividad, se tiene

$$K = \frac{[H^+] f H \cdot [A'] f A'}{[AH] f AH}$$

o bien,

$$[H^+] f H \cdot = K \frac{[AH] f AH}{[A'] f A'}$$

Como en disoluciones salinas $f A'$ es siempre inferior a la unidad y, por otra parte, según acabamos de ver, la actividad de AH aumenta con la ionalidad del sistema, la actividad del ion hidrógeno $[H^+] f H \cdot$, aumentará, o si los hidrógenos-iones se miden por un procedimiento que dé su actividad en lugar de su concentración, como sucede cuando se emplean para ello métodos electrométricos, la constante de ionización del ácido se encontrará cada vez mayor a medida que aumenta la concentración salina. Además, como ya hemos dicho, los iones litio son más eficaces que los sodio y éstos más que los iones potasio y, por tanto, la constante de ionización variará de la misma manera con la naturaleza del catión.

Las disoluciones de hipocloritos son alcalinas en virtud de un fenómeno profundo de hidrólisis. Toda causa que aumente la constante de ionización del ácido hipocloroso disminuirá la hidrólisis de sus sales, y, por tanto, aumentará la concentración de los iones hidrógeno, con lo cual también se hará mayor el potencial del electrodo, que es exactamente lo observado por nosotros, tan pronto como la influencia del aumento de iones cloro es sobrepasada por la del efecto salino.

Esta explicación exigiría comprobar si realmente la constante del ácido hipocloroso aumenta con la ionalidad. Aunque no tengan el valor de una prueba definitiva, creemos útil recordar que *B. Neumann y G. Müller* (*Z. anorg. Chem.* 182, 242 [1929]), al determinar los calores de neutralización de diferentes hidróxidos alcalinos con cloro,

$2 \text{MeOH aq.} + \text{Cl}_2 = \text{ClMe aq.} + \text{ClO Me aq.} + \text{H}_2\text{O} + \text{X calorías}$, encontraron:

Con Li OH	X = 24270 cal.
Na OH	24083 "
K OH	24043 "

y la disminución gradual de estos calores, al sustituir el litio por el sodio y luego por el potasio, podría explicarse por una disminución de la constante de ionización de ácido hipocloroso, provocada por los cloruros de estos metales.

Los resultados obtenidos con las disoluciones 0,00558 n en cloro activo son confirmadas por los que se observaron con la normalidad 0,05, aunque las medidas de potencial sean mucho menos exactas, especialmente con las disoluciones algo concentradas de los cloruros de potasio y de sodio, donde, algunas veces, al repetir un experimento en idénticas condiciones, ha sido imposible reproducir el potencial con mayor concordancia de 0,02 voltios.

En los cuadros siguientes pueden verse los resultados obtenidos.

C u a d r o V
C l o r u r o d e l i t i o

Molaridad del Cl Li	Potencial Voltios
0,100	0,5 ¹ 8
0,188	0,488
0,376	0,499
0,600	0,504
0,752	0,509
1,200	0,518
1,694	0,524
3,000	0,548
5,000	0,566

C u a d r o VI
C l o r u r o d e s o d i o

Molaridad del Cl Na	Potencial Voltios
0,149	0,495
0,298	0,476 — 0,479
0,595	0,482
0,744	0,501
1,114	0,507
1,488	0,514 — 0,512
1,932	0,492
2,233	0,511
2,65	0,483 — 0,445
3,535	0,500

C u a d r o V I I
C l o r u r o d e p o t a s i o

Molaridad en KCl	Potencial Volios
0,200	0,493
0,400	0,494
0,600	0,496
0,800	0,494
1,500	0,491
2,708	0,496

Comparando estos datos con los obtenidos con las disoluciones 0,00558 normales en cloro activo, se ve inmediatamente que al aumentar la concentración del hipoclorito el efecto de las sales es mucho más pequeño, lo que no puede extrañarnos porque el hipoclorito sódico actúa de amortiguador de acidez y, por tanto, las disoluciones concentradas son menos sensibles a la influencia del valor de la constante de ionización en la actividad de sus iones hidrógeno. Con el cloruro de litio, cuya acción, como hemos visto en la serie de medidas anterior, es mucho más enérgica, el potencial crece sensiblemente con la concentración de esta sal, aun en las disoluciones 5 molares. Por el contrario, el voltaje parece ser independiente de la concentración del cloruro potásico, cuando es adicionada esta sal para aumentar la ionalidad.

El mínimo que hemos observado en la serie anterior se ve en ésta con más claridad y está situado en las disoluciones 0,4 molares, es decir, a una concentración mayor.

Medidas con disoluciones ácidas.—Para confirmar la posición relativa de los iones Li^+ , Na^+ y K^+ , en la escala de su acción sobre la actividad de las moléculas neutras, se ha hecho una serie de medidas sobre la influencia de la concentración de los cloruros de litio, sodio y potasio en el potencial de una lámina de platino sumergida en agua de cloro 0,05 normal, operando a la misma temperatura y en las mismas condiciones que se han descrito para las series anteriores.

Los resultados son mucho más exactos, porque los potenciales del cloro en la región ácida se establecen muy rápidamente y, además, permiten ser reproducidos con precisión superior a los errores inevitables con nuestros aparatos de medidas.

Los resultados obtenidos pueden verse en los cuadros siguientes:

MEDIDAS CON AGUA DE CLORO 0,05 NORMAL, TEMPERATURA 25° C.

C u a d r o V I I
C l o r u r o d e l i t i o

Concentración del Cl K	Logaritmo de la concentración del cloro-ion $\times 10^3$	Potencial Voltios	
0,000	1,398	1,158	Coeficiente angular medio: — 0,0365.
0,200	2,352	1,122	
0,627	2,814	1,096	
1,253	3,105	1,084	
2,500	3,402	1,058	
4,270	3,635	1,065	
6,268	3,799	1,060	

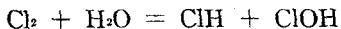
C u a d r o I X
C l o r u r o d e s o d i o

Concentración del Cl Na	Logaritmo de la concentración del cloro-ion $\times 10^3$	Potencial Voltios	
0,000	1,398	1,158	Coeficiente angular medio — 0,0473.
0,275	2,439	1,117	
0,525	2,720	1,103	
0,775	2,889	1,094	
1,525	3,183	1,079	
2,025	3,306	1,069	
2,749	3,439	1,060	
4,977	3,697	1,065	

C u a d r o X
C l o r u r o p o t á s i c o

Concentración del Cl K	Logaritmo de la concentración del cloro-ion $\times 10^3$	Potencial Voltios	
0,000	1,398	1,158	Coeficiente angular medio — 0,0534.
0,240	2,423	1,108	
0,481	2,704	1,094	
0,721	2,873	1,084	
1,203	3,080	1,072	
1,656	3,219	1,068	
3,250	3,512	1,046	

En la primera columna de estos cuadros hemos puesto las concentraciones de la sal neutra y en la segunda el logaritmo de la concentración del cloro-ion multiplicada por 10^3 que, según la fórmula del electrodo de cloro, debe estar en relación lineal con el potencial. Para calcular la concentración del cloro se ha sumado a la de cloruros la mitad del cloro activo, suponiendo que a la dilución estudiada la reacción



sea completa, lo cual no es exacto, pero no ha de influir en los resultados, ya que el cloro de esta procedencia no representa más que la normalidad 0,025.

Los coeficientes angulares se han calculado tomando la media aritmética de los que se hallan por la fórmula

$$K = \frac{\Delta}{\log \frac{c_1}{c_2}}$$

Siendo Δ la diferencia entre dos potenciales consecutivos, correspondientes a las concentraciones c_1 y c_2 de cloro-ion.

La inactividad mayor de las sales potásicas se pone de manifiesto en el coeficiente angular medio, —0,0534, mucho más próximo del teórico, —0,0591, que con las sales sódicas y líticas.

Los resultados obtenidos con disoluciones de exponente de hidrógeno tan elevado no podrán ser útiles para lo que queda por exponer de nuestro trabajo. Sin embargo, los creemos dignos de ser publicados, porque confirman, con medidas muy exactas y reproducibles, la teoría que antes hemos expuesto sobre la influencia de las sales en el potencial del electrodo de cloro alcalino.

5. POTENCIAL Y PODER DECOLORANTE DE LOS HIPOCLORITOS.—El potencial electrolítico del cloro es tan elevado y su acción oxidante tan irreversible que nos pareció inútil buscar un cuerpo que actuase de reductor frente a los hipocloritos conduciendo a un equilibrio químico, cuya posición pudiese ser la medida del poder oxidante del éstos. Esta dificultad nos obligó a medir este poder oxidante por la velocidad de oxidación determinando la constante de la velocidad de decoloración de una materia colorante, situándonos, al mismo tiempo, lo más próximamente posible de las condiciones industriales en que son utilizados los hipocloritos.

Es inútil resumir aquí las explicaciones dadas a la acción decolorante de los hipocloritos. Se encontrará abundante bibliografía del asunto en el volumen correspondiente al cloro del *Gmelins Handbuch der anorg.*

ganischen Chemie, pág. 281. Véase también el libro ya citado de S. R. Trotman y E. L. Thorp, y, sobre todo el de Abel (*Hypochlorite und elektrische Bleiche*, Berlin, 1905), y el de W. Ebert y J. Nussbaum (*Hypochlorite und elektrische Bleiche*, Halle, 1910).

El estudio de esta bibliografía ha demostrado que si bien algunos autores atribuyen el blanqueo ocasionado por los hipocloritos al oxígeno y otros al cloro nacientes, que son capaces de desprender, la teoría que más probabilidades ofrece es la que supone que el componente oxidante de una disolución de hipoclorito es el ácido hipocloroso, originado por hidrólisis de la sal. Como veremos inmediatamente, nuestros experimentos confirman esta hipótesis y explican los resultados obtenidos en presencia de sales neutras. Mientras redactamos este trabajo ha aparecido otro de J. J. Weiss (*Z. anorg. Ch.* 192, 97 [1930], en el que la descomposición normal de los hipocloritos, atribuida por F. Foerster a la reacción $\text{ClO}' + 2 \text{ClOH} = \text{ClO}_3' + 2 \text{Cl}' + 2 \text{H}'$, la supone también debida a la acción oxidante del ácido hipodloroso libre.

Las propiedades decolorantes de los hipocloritos no parecen depender del catión, mientras sea de la familia de los alcalinos. En cambio, la adición abundante de cloruros alcalinos y alcalinotérreos acelera la decoloración (véase R. L. Taylor *J. chem. Soc.* 97, 2.550 [1910] e ídem ídem 101, 224 [1912]) lo que nuestros experimentos confirman plenamente. La explicación debe buscarse en el hecho general del efecto de las sales neutras, cuyo conocimiento no pretendieron aplicar al caso que nos ocupa los investigadores que nos han precedido.

El método seguido por nosotros para determinar la velocidad de decoloración es el colorimétrico, mediante un colorímetro construido para la determinación de exponentes de hidrógeno. Como cada medida, si se quiere alcanzar una buena exactitud, es necesario repetirla por lo menos diez veces, aun después de una larga práctica en colorimetría, no fué posible seguir la marcha de la decoloración sobre una misma muestra colocada en el tubo del aparato, lo que, además, imposibilitaría operar a temperatura constante y definida. El método seguido consistía en preparar la disolución del hipoclorito mezclando sus componentes en las cantidades requeridas, dejarla media hora en el termostato a $25 + 0,2^\circ\text{C}$ y, a un momento dado, añadir el colorante en proporción constante, cuya disolución se guardaba también en el termostato. Seguidamente se tomaban con una pipeta 15 cc. de la mezcla y se vertían rápidamente en un tubo de ensayo donde previamente se había colocado 1 c. c. de una disolución de hiposulfito sódico que contenía una cantidad de este cuerpo ligeramente superior a la necesaria para destruir todo el cloro de los

15 c. c. de la mezcla. De este modo, la decoloración quedaba interrumpida en un momento de fácil cronometración, y la determinación colorimétrica de esta muestra podía hacerse con toda comodidad mucho más tarde. (Se ensayaba previamente si el hiposulfito ejercía alguna acción decolorante, lo que no acontece con el anaranjado de metilo.) De la misma manera se tomaban cuatro o cinco muestras hasta que la intensidad de la decoloración descendía a la mitad del valor primitivo. No se hacían medidas con muestras más decoloradas por las razones que damos inmediatamente.

Ensayamos muchas materias colorantes y sólo un anaranjado de metilo procedente de la casa Merck reunió las condiciones necesarias para nuestro estudio. En efecto, la primera condición es la pureza del colorante, pues cuando está constituido por una mezcla, primero se decolora el menos resistente al cloro y se obtiene una velocidad de decoloración al principio muy grande, que luego se hace cada vez más pequeña a medida que va quedando relativamente más abundante el colorante más resistente. El anaranjado de metilo que nosotros utilizamos, después de ensayar muestras de muy distintas procedencias, era el más puro; sin embargo, contenía aún una pequeña cantidad de una materia amarilla extraordinariamente resistente al cloro que inutilizaba las medidas hechas con el líquido en estado de decoloración muy avanzada, con las cuales se hallaban constantes de la velocidad de reacción cada vez más pequeñas. La segunda condición era una resistencia al cloro adecuada. La mayoría de las materias colorantes solubles en el agua son demasiado poco resistentes, y algunas, que lo son más que el anaranjado de metilo y que nos habrían sido muy útiles porque nos hubiesen permitido estudiar regiones más ácidas, fueron completamente inutilizables por su excesiva impureza.

Encontramos que con el anaranjado de metilo la sensibilidad de las lecturas colorimétricas aumentaba mucho, observando el color a través de una disolución de sulfato cúprico.

Los primeros pasos de esta investigación fueron dirigidos a determinar el orden de la reacción entre el hipoclorito y el anaranjado de metilo. Para simplificarlo, operamos con una cantidad de cloro activo incomparablemente superior a la del colorante, empleando disoluciones a 0,05 normales de cloro con 0,0015 gramos de anaranjado de metilo en cada 100 c. c., es decir, de molaridad mil veces menor que la normalidad del oxidante. En estas condiciones, la reacción resultó ser monomolecular, hasta cuando el color primitivo era reducido a la vigésima parte, como puede verse en los experimentos que detallamos a continuación.

Se preparó una disolución formada por 50 c. c. de hipoclorito sódico 0,9697 n., 2 c. c. de bicarbonato sódico, 0,5 molar; 3 c. c. de anaranjado de metilo al 0,05 por 100, y 40 c. c. de agua. Las comparaciones en el colorímetro se hacían entre la muestra, cuya decoloración se interrumpió al tiempo cero y las que se sacaron en los tiempos sucesivos.

C u a d r o X I

Tiempo — Minutos	MUESTRA INTERRUMPIDA		$K = \frac{1}{t} \log \frac{1/B}{1/A}$
	Al tiempo t A — Minutos	Al tiempo O B — Minutos	
2	20,00	16,85	0,0370
15	25,00	7,10	0,0364
35	40,00	2,12	0,0354
55	45,00	1,70	0,0258
75	45,00	1,53	0,0196

Se ve claramente que los tres primeros valores de K son constantes. Los dos últimos no se tienen en cuenta para el cálculo del valor medio de la constante de la velocidad de reacción, por las razones que hemos dado anteriormente.

La constancia del valor de K se deduce también de los dos experimentos siguientes, realizados con una concentración inicial de anaranjado de metilo muy distinta. En efecto, una de las disoluciones se preparó mezclando 10 c. c. de hipoclorito sódico 0,5 n. con 87 c. c. de agua y 3 c. c. de anaranjado de metilo, hallándose los tres valores de K 0,0111, 0,0122 y 0,125, cuya media aritmética es 0,0119. La otra disolución fué preparada con 10 c. c. del mismo hipoclorito, 65 c. c. de agua y 25 c. c. de anaranjado de metilo. Se hallaron las constantes 0,0122, 0,0112 y 0,0116 con la media aritmética 0,0117 concordante con la anterior hasta el límite de exactitud que permite la comparación con el colorímetro.

Los potenciales de las disoluciones se determinaban como siempre siendo más variables, y por tanto más inseguros los correspondientes a las medidas hechas en presencia de grandes cantidades de sales.

Los resultados obtenidos con hipocloritos 0,0511 normal en cloro activo pueden verse en el cuadro siguiente. Para obtener disoluciones con potenciales distintos saturábamos con CO_2HNa 0,5 M una parte más o menos considerable de la soda cáustica libre de la disolución de hipoclo-

rito. El anaranjado de metilo se empleó siempre a la concentración 0,00005 molar. Temperatura, $25 \pm 0,2^\circ$ C.

C u a d r o X I I

Potencial del electrodo de cloro	K	Log K
+ 0,301	0,000777	-- 3,110
0,422	0,00817	-- 2,088
0,473	0,0191	-- 1,719
0,509	0,0366	-- 1,437
0,546	0,0721	-- 1,142
0,553	0,114	-- 0,943

Los resultados obtenidos están representados en la figura 3.^a En ella se ve que los logaritmos de las constantes de la velocidad de decoloración son una función lineal del potencial del electrodo de cloro, lo que se explica sencillamente admitiendo que el decolorante es el ácido hipocloroso libre. En efecto, llamando A a la concentración total del hipoclorito y teniendo en cuenta que éste sólo puede hallarse en forma de ClOH y de ClO' (puesto que la parte de la sal que no ha sufrido hidrólisis está totalmente ionizada), se tiene:

$$A = [\text{ClOH}] + [\text{ClO}']$$

Por otra parte, llamando h a la concentración de los hidrógeno-iones, la constante de ionización del ácido hipocloroso, K_{ClOH} nos da las relaciones

$$K_{\text{ClOH}} = \frac{h [\text{ClO}']}{[\text{ClOH}]} = \frac{h (A - [\text{ClOH}])}{[\text{ClOH}]}$$

o sea:

$$[\text{ClOH}] = \frac{h A}{K_{\text{ClOH}} + h}$$

En las disoluciones muy alcalinas h es despreciable frente a K_{ClOH} ⁽¹⁾ y, por tanto, se podrá poner

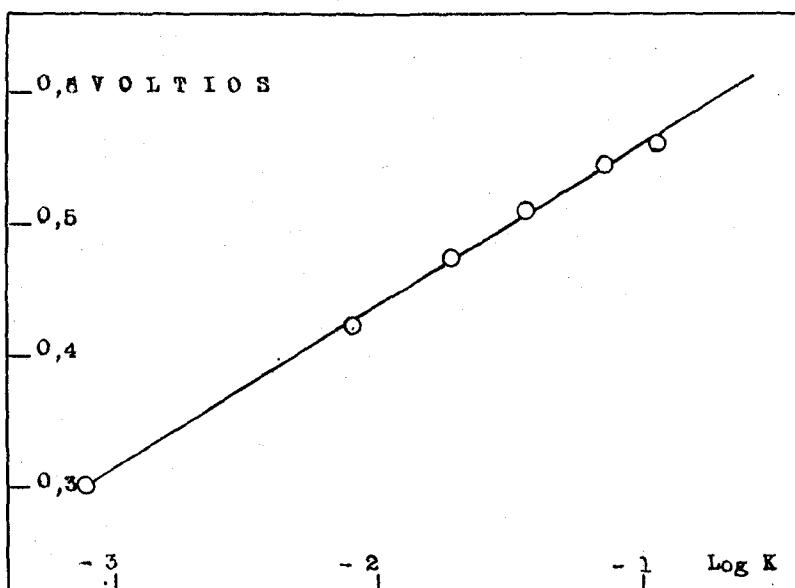
$$[\text{ClOH}] = k h,$$

(1) La constante de disociación del ácido hipocloroso a 25° C vale $1,46 \cdot 10^{-7}$ según la tesis doctoral de la Sta. G. V. Arnal. Con los datos del párrafo 3.^a puede calcularse que nuestros ensayos de decoloración han sido realizados entre los pH 10,46 y 11,4 y, aún en este caso extremo K_{ClOH} es mil veces mayor que h , lo que justifica que se desprecie ésta frente a aquella.

es decir, la concentración del ácido hipocloroso libre es proporcional a la concentración de los iones hidrógeno. Como, por otra parte, el potencial del electrodo de cloro es función lineal del logaritmo de h , también lo será del logaritmo de $[ClOH]$ y por tanto del logaritmo de la constante de la velocidad de decoloración.

Como ya hemos dicho, las medidas de potencial en presencia de concentraciones algo elevadas de cloruros y en la región alcalina, son muy inseguras; por este motivo nos ha parecido suficiente, para el objeto de

Fig. 3.^a



nuestra investigación, comparar la influencia de los cloruros de litio, sodio y potasio, igualmente concentrados, en los valores de la constante de la velocidad de decoloración. Las disoluciones se preparaban 0,05 n en cloro activo 0,00005 molares en anaranjado de metilo y 1 molares en el cloruro ensayado. La temperatura era de $25 \pm 0,2^\circ$ C. Los valores medios de las constantes de la velocidad de reacción fueron

Con	ClLi	ClNa	ClK
$K =$	0,0367	0,0441	0,0783

El cloruro de litio, el más eficaz de los cloruros, en cuanto a su actividad para aumentar la constante de ionización del ácido hipocloroso, es

el que conduce a valores de K más pequeños, lo cual está de acuerdo con las explicaciones que hemos dado para la influencia de las sales en el potencial del electrodo de cloro y con la hipótesis admitida para el mecanismo de la acción decolorante de los hipocloritos. En efecto, todo aumento de la constante de disociación produce una disminución de la hidrólisis del hipoclorito y, por tanto, de la concentración del ácido hipocloroso libre. Los resultados obtenidos por nosotros permiten ver, además, que el orden de la influencia en K_{ClOH} de los cationes Li^+ , Na^+ y K^+ es exactamente el mismo que se halló con los potenciales y el que varios autores han demostrado para la acción de las sales en el valor de la constante de disociación de los ácidos débiles.

6. ATAQUE DE LAS FIBRAS TEXTILES POR LAS DISOLUCIONES DE HIPOCLORITOS.—Acabamos de ver, en el párrafo anterior, que es posible deducir la velocidad de decoloración del potencial de un electrodo de platino sumergido en la disolución del hipoclorito. También sabemos cómo, haciendo variar el pH del medio, puede obtenerse el potencial que se necesita. Por tanto, con una simple medida de potencial se puede controlar la rapidez con que ha de actuar un baño de blanqueo. Esta rapidez tiene una importancia capital en los resultados obtenidos porque, si es pequeña, ocasiona una pérdida de tiempo innecesaria y, si es demasiado rápida, la decoloración de la superficie de las fibras termina mucho antes de que el cloro haya podido actuar en el interior y el blanqueo es imperfecto.

Por otra parte, uno de los inconvenientes más graves entre los que se atribuyen al cloro y a sus derivados es que atacan a la fibra y, por tanto, nos ha parecido que era una cuestión interesante la de una posible relación entre el potencial del electrodo de cloro y su poder oxidante frente a las fibras de algodón. Su estudio fué realizado desde dos puntos de vista distintos, obligados por la necesidad de medir la acción destructora del cloro sobre la fibra por su pérdida de peso y por la de resistencia.

1.º *Pérdida de peso de las fibras de algodón sometidas al tratamiento decolorante con hipoclorito sódico.*—El procedimiento consistía en secar hasta peso constante un trozo de tela de algodón desprovista de aprestos y muy limpia (se empleaba tela usada), introducirla durante un tiempo determinado en la disolución de hipoclorito, lavarla a fondo, volverla a desecar y pesarla para determinar el tanto por ciento de peso perdido.

La desecación a peso constante del algodón se conseguía en una hora poniendo el trozo con que se iba a operar en un desecador provisto de cal viva dispuesto en una estufa a 100° C . Las pesadas se hacían en pesafiltros, tomando todas las precauciones necesarias para evitar la absorción de humedad por el algodón seco que es sumamente higroscópico.

Para que el ataque fuese considerable y la pérdida de peso superior a los errores experimentales, fué necesario operar con disoluciones *in* en cloro activo, es decir, mucho más concentradas que las que se emplean industrialmente. Una vez preparadas, se media su potencial, se introducían en tubos de ensayo cerrados con corchos, junto con el trozo de tela, durante quince horas, después de las cuales se les sometía a un lavado muy profundo y realizado siempre en condiciones idénticas que duraba cinco horas. Seguidamente, las muestras atacadas se escurrían entre papel filtro, se colocaban en la estufa a 110° c. y luego en el pesa-filtros abierto dentro del desecador con cal, dispuesto también en la estufa. Al cabo de una hora la desecación era completa y los pesa-filtros se cerraban rápidamente, aún calientes, dentro del desecador. Después de fríos, se pesaban.

La disolución del hipoclorito en agua *in* en cloro activo contenía 0,1206 quivalentes de sosa cáustica libre por litro. Para obtener concentraciones de hidrógeno-ion distintas y, por tanto, diferentes potenciales, se añadía bicarbonato sódico o sosa cáustica. Se hacía cada vez un ensayo en blanco, es decir, se determinaba la pérdida de peso del tejido cuando con él se repetían las operaciones de ataque sustituyendo la disolución de hipoclorito por agua destilada. Esta pérdida se restaba de las observadas con el oxidante.

Los resultados obtenidos pueden verse en el cuadro siguiente, en el que, para evitar inútiles complicaciones, sólo se han anotado el tanto por ciento de pérdida de peso y el voltaje del electrodo de platino.

C u a d r o X I I I

Potencial Voltios	Pérdida de peso p. 100
0,409	2,17
0,478	2,31
0,497	2,91
0,513	4,28
0,531	5,59
0,597	8,52
0,628	20,36
0,675	30,33
0,705	25,68

A partir del potencial 0,628 voltios, las muestras se convierten en una jalea difícil de manejar. Con 0,597 voltios la forma del tejido se conserva perfectamente, aunque, después de seco, se vuelve extremadamente quebradizo.

Poniendo en un gráfico como ordenadas el potencial y como abscisas los logaritmos de las pérdidas de peso por ciento, todos los puntos se sitúan bastante bien alrededor de una recta, de modo que es indudable la dependencia lineal entre las dos variables. La explicación es la misma que hemos dado para la constante de velocidad de decoloración, de modo que se debe admitir que la pérdida de peso de la fibra está determinada por el ácido hipocloroso libre.

Los resultados obtenidos son interesantes porque demuestran que la destrucción de la fibra depende enormemente del pH del baño decolorante, pues al pasar de 0,478 voltios, que corresponde a un ataque pequeñísimo, hasta los 0,597 voltios, que puede considerarse como un voltaje destructor, el exponente de hidrógeno apenas disminuye en una unidad, lo que, en un baño poco amortiguado, puede producir el anhídrido carbónico de la atmósfera en un tiempo muy corto.

2.^o *Pérdida de resistencia a la tracción de las fibras de algodón sometidas al tratamiento con diferentes disoluciones de hipocloritos.*—Estos ensayos se realizaron con líquidos 0,2 n en cloro activo, a la temperatura de 25° c. El contacto de la fibra con la disolución decolorante duraba quince horas y el lavado se llevaba a cabo como se ha descrito al detallar los experimentos sobre la pérdida de peso del algodón. Se secaban extendiendo el tejido mojado sobre un pliego de papel de filtro.

Ante la dificultad de obtener una muestra homogénea de hilo, que, además, debía estar completamente desprovisto de apresto, mercerización, etc., operamos recortando tiras de gasa hidrófila de 9,5 × 2,5 cm. Durante las operaciones del blanqueo, lavado y desecación los hilos que forman la trama (2,5 cm. de longitud) sostienen y protegen de toda acción mecánica a la urdimbre, cuyos hilos fueron utilizados para medir su resistencia a la tracción.

Como dinamómetro se empleó el de O'Neill (*I. text. Ind.* 1924, 282) ligeramente modificado por nosotros. La fibra textil queda sujetada entre placas de caucho a un soporte y a un flotador, que es el encargado de producir la tracción a medida que se vacía el agua del recipiente en que está flotando. En el momento de la rotura del hilo, se interrumpe la salida del agua y se anota la fracción del flotador (formado por un tubo cilíndrico de vidrio lastrado con perdigones), que quedaba sumergido; con este dato y el peso del flotador en el aire se deduce fácilmente la fuerza que actuaban sobre el hilo en el momento de la rotura. Nuestro aparato permitía apreciar los 2 gramos y someter el hilo a la tracción de 350 gramos gradual y suavemente. La longitud del hilo sobre la cual actuaba la tracción era de 4 mm., inferior a la de la fibra.

Cada una de las cargas de ruptura anotadas a continuación es el valor medio deducido de 40 hilos. Un ensayo en blanco, es decir, repitiendo todas las operaciones, pero sustituyendo la disolución de hipoclorito por agua, dió una carga de rotura de 225 gramos.

En los cuadros siguientes anotamos los resultados obtenidos. Las disoluciones se preparaban tomando el volumen necesario de una disolución valorada de hipoclorito para que al completar el volumen de 40 c. c. resulta 0,2 n. en cloro activo. Al mismo tiempo se agregaban las cantidades anotadas de disolución, saturada de sosa cáustica (1 c. c. = 0,723 gr. NaOH) o de bicarbonato sódico 0,5 molecular. Para neutralizar el álcali libre de la disolución de hipoclorito sódico eran necesarios 2 c. c. de bicarbonato.

C u a d r o X I V
Hipoclorito 0,2 normal. Sín sales neutras

Alcali o ácido añadidos.	Potencial	Carga de ruptura Gramos
5 cc. Na OH saturada.	0,403	179
2 » » »	0,425	200
0,5. » » »	0,462	204
Solo agua.	0,504	199
2 cc. CO ₃ H Na 0,5 M.	0,540	124
3 » » »	0,602	133
4 » » »	0,626	131
6 » » »	0,646	129
10 » » »	0,691	142
15 » » »	0,763	97
25 » » »	0,776	83

C u a d r o X V
Hipoclorito 0,5 normal Sin sales neutras

Alcali o ácido añadido	Potencial	Carga de ruptura Gramos
10 cc. Na OH saturada.	0,437	170
5 » » »	0,425	178
2 » » »	0,445	201
0,5 » » »	0,451	189
2 » CO ₃ H Na 0,5 M.	0,488	152
4 » » »	0,523	155
10 » » »	0,654	113
20 » » »	0,756	92
35 » » »	0,770	80

C u a d r o X V I
Hipoclorito 0,2 normal Con Cl-Na 2 M

Alcali o ácido añadido	Potencial	Carga de ruptura Gramos
5 cc. Na OH saturada.	0,442	168
0,5 " " "	0,486	147
Solo agua.	0,533	88
2,5 cc. CO ₃ H Na 0,5 M.	0,615	78
4 " " "	0,747	72
10 " " "	0,788	41
15 " " "	0,808	32

C u a d r o X V I I
Hipoclorito 0,2 normal Con Na₂ So₄ 0,5 M

Alcali o ácido añadido	Potencial	Carga de ruptura Gramos
5 cc. Na OH saturada.	0,410	182
0,5 " " "	0,431	181
Solo agua.	0,513	111
2,5 cc. CO ₃ H Na 0,5 M.	0,562	67
4 " " "	0,620	84
10 " " "	0,746	54
15 " " "	0,756	55

C u a d r o X V I I I
Hipoclorito 0,13 n Cloruros de litio, sodio y potasio

COMPOSICION	Potencial	Carga de ruptura Gramos
2M en Cl Li....	0,537	127
2M en Cl Na....	0,503	98
2M en Cl K.....	0,482	27
2M en Cl Li....	0,736	65
2M en Cl Na....	0,711	75
2M en Cl K.....	0,664	59

C u a d r o X I X

Hipoclorito 0,2 n Cloruro sódico a diferentes concentraciones

Molaridad en Cl Na	Potencial	Carga de ruptura Gramos
0,00 molar.	0,498	160
0,166 »	0,502	150
0,333 »	0,514	168
0,666 »	0,510	156
1,33 »	0,523	81

Los cuadros XIV y XV permiten ver la enorme influencia de la composición del baño de blanqueo en el ataque de la fibra. En efecto (cuadro XIV), si a la disolución ligeramente alcalina del hipoclorito se le añaden 0,025 equivalentes de ácido por litro, en forma de bicarbonato sódico (2,1 gr), la resistencia de la fibra desciende desde 199 a 124 gramos. Con baños más ácidos la resistencia se reduce a la mitad. Los baños alcalinos son preferibles, y si su composición es adecuada, la perdida de resistencia puede ser poco superior al 10 por 100, aun con un líquido tan rico en cloro activo como el utilizado en nuestros experimentos y con tanta larga duración del blanqueo. Los resultados obtenidos demuestran que una gran cantidad de soda cáustica libre es perjudicial tanto para la resistencia como para el color del algodón, que se vuelve amarillo en líquidos excesivamente alcalinos.

El ataque no varía sensiblemente si la concentración del cloro activo pasa de 0,2 a 0,5 normal (compárense los cuadros XIV y XV).

La comparación de los cuadros XVI y XVII permiten ver que el efecto producido por la adición de cloruro o de sulfato sódicos es perjudicial para la fibra, ya que hace disminuir la carga de ruptura. Las disoluciones 2 molares en ClNa atacan más enérgicamente que las 0,5 molares en SO_4Na_2 , comparando las que tienen la misma cantidad de álcali libre o de bicarbonato. Sin embargo, si las cargas de ruptura contenidas en los cuadros XVI y XVII se colocan en un gráfico tomándolas como ordenadas y siendo las abscisas los potenciales, los puntos representativos de los experimentos se colocan en una misma línea de suerte que la pérdida de resistencia de los hilos parece depender más del potencial del electrodo de cloro que de la composición del baño.

El cuadro XVIII permite ver que el efecto destructor, producido por la adición de cloruros, depende del catión, siendo mayor para el cloruro

potásico y menor para el de litio. Estos resultados están completamente de acuerdo con los que hallamos para la constante de decoloración del anaranjado de metilo y tienen, por tanto, la misma explicación.

Por fin, del cuadro XIX se deduce que el efecto de la adición del cloruro sódico no empieza a ser sensible hasta que su concentración llega a la unidad de normalidad.

Es necesario advertir que si el efecto producido por las sales neutras se limitase a aumentar la constante de ionización del ácido hipocloroso y si fuese éste, al estado libre, el único responsable del ataque de las fibras, la pérdida de resistencia debería ser tanto menor cuanto mayor fuese la concentración de las sales neutras. Sin embargo, el efecto destructor de éstas es siempre positivo y, por tanto, hay que atribuirles una acción específica sobre la fibra cuyo desconocimiento imposibilita descifrar algunos enigmas que existen en los resultados observados por nosotros.

7. RESUMEN Y APLICACIONES DE ESTE TRABAJO.— 1.º Se ha desarrollado la teoría potenciométrica de los fenómenos de oxidación y de reducción, válida siempre que el potencial del oxidante sea inferior al del oxígeno molecular.

2.º Se ha estudiado el potencial del electrodo de cloro en función del exponente de hidrógeno del medio.

3.º Se ha investigado la influencia de las sales neutras en el potencial del electrodo alcalino y ácido de cloro.

4.º Se ha demostrado que existe una perfecta relación entre el potencial de un electrodo de platino sumergido en la disolución de un hipoclorito y la constante de la velocidad de decoloración (reacción de primer orden) del anaranjado de metilo, de suerte que es posible deducir de aquél potencial, regulable por adiciones de álcalis o ácidos, el tiempo necesario para la decoloración.

5.º Se ha confirmado que la acción decolorante de los hipocloritos es debida al ácido hipocloroso libre, que siempre existe en sus disoluciones.

6.º Las sales neutras influyen en la velocidad de decoloración por hacer aumentar la constante de ionización del ácido hipocloroso. Desde este punto de vista, el cloruro de litio es más eficaz que el de sodio y éste más que el de potasio, por lo cual las disoluciones de hipocloritos adicionadas de cloruro de litio decoloran más lentamente que otras con la misma concentración de cloruro potásico.

7.º La pérdida de peso de las fibras de algodón tratadas por disoluciones de hipocloritos obedece a la misma ley que la constante de la velocidad de decoloración de las materias colorantes.

8.º La pérdida de resistencia a la tracción de los hilos de algodón, causada por un tratamiento con hipocloritos, depende de la concentración de los hidrógeno-iones y, por tanto, del potencial del electrodó de cloro. Con disoluciones 0,2 normales en cloro activo, sin o con adición de sales neutras, se consigue el menor ataque de la fibra con disoluciones tales que, introduciendo en ellas un electrodo de platino y uniéndolas al electrodo normal de calomelanos, se forme una pila con la f. e. m. comprendida entre 0,430 y 0,460 voltios. Por encima de los 0,500 voltios el ataque es muy considerable, hasta el punto que la resistencia a la ruptura a los 0,530 voltios queda reducida a menos de la mitad.

Estos resultados permiten explicar la mayor energía que muchos autores atribuyen a los hipocloritos obtenidos por electrólisis de los halogenuros alcalinos. En primer lugar, las lejías electrolíticas contienen un exceso de cloruro, el cual acelera el ataque de la fibra como nuestros experimentos demuestran irrefutablemente. Además, el potencial de una disolución de hipoclorito 0,1 normal en cloro activo obtenido por electrólisis de una disolución de cloruro potásico purísimo al 20 por 100 con electrodos de platino, resultó ser de 0,854 voltios, superior al más elevado ensayado por nosotros y que nos habría sido imposible ensayar porque con él la fibra queda tan frágil que es imposible separar la trama de la urdimbre sin romperlas. El descrédito en que han caído las lejías electrolíticas debe atribuirse, en gran parte, a su excesiva acidez, a pesar de la facilidad con que puede corregirse y controlarse.

Las lejías destinadas a usos domésticos contienen carbonato sódico y sosa cáustica libre. La composición de uno de los más acreditados de estos productos es la siguiente:

Cloro total.....	1,222	n
Cloro activo.....	1,097	"
Sosa cáustica.....	0,3554	"
Carbonato sódico.....	1,024	"

El exceso del cloro total sobre el activo proviene seguramente de la transformación parcial del hipoclorito en clorato y cloruro.

La sosa cáustica, además de mejorar la conservación de la lejía, junto con el carbonato sódico, deberían asegurar la alcalinidad y, por tanto, la conservación de los tejidos en las disoluciones preparadas por dilución de la lejía con el agua natural aun después de neutralizar la dureza total de ésta. Para estudiar, desde este punto de vista, si la composición de las lejías domésticas es adecuada, se determinaron los potenciales de disoluciones de las mismas cada vez más diluidas con agua destilada recién

hervida y con agua de la canalización de Zaragoza. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

C u a d r o X X

DILUCION	P O T E N C I A L E S	
	Con agua des- tilada	Con agua de la fuente
	V o l t i o s	V o l t i o s
1 : 5	0,461	—
1 : 10	0,418	0,438
1 : 20	0,395	0,476
1 : 40	0,393	0,504
1 : 80	—	0,580

El examen de este cuadro permite ver que a la dilución 1 : 40, que es la recomendada para el blanqueo doméstico, el potencial es ya peligroso para la conservación de la ropa. Con la dilución 1 : 80 se obtiene un potencial francamente destructivo, de suerte que la menor concentración del cloró activo (ya hemos visto que esta variación de la concentración no tiene influencia sensible) en lugar de preservar a los tejidos acelera su ataque. Evidentemente, con aguas más duras los potenciales excesivamente elevados se alcanzarían a más pequeñas diluciones y, por tanto, se puede afirmar que las lejías domésticas están mal amortiguadas tocante a la dureza de las aguas ordinariamente empleadas para el lavado de la ropa.

LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICO DE LA
ESCUELA SUPERIOR DEL TRABAJO.

Zaragoza, 1930.