

# La estructura de los líquidos y su variación por los iones disueltos

por Vicente Aleixandre Ferrandis

*Sesión del 15 de abril de 1943.*

La semejanza que, como es conocido, existe entre los estados líquido y gaseoso en las proximidades del punto crítico ha conducido a la idea, hasta hace poco tiempo generalmente admitida, de que la estructura molecular de los líquidos era muy semejante a la de los gases, y que, en consecuencia, debía admitirse que las moléculas de los líquidos, no obstante las fuerzas intermoleculares, gozaban de un movimiento esencialmente independiente.

A esta concepción se ha contrapuesto modernamente la idea de que el estado líquido posee también una gran semejanza con el estado cristalino, semejanza que es tanto mayor cuanto más alejado se encuentra el líquido de su estado crítico; por esta causa está justificado hablar de la estructura cuasi cristalina de los líquidos. Toda una serie de observaciones diferentes han contribuido a sacar esta conclusión. Por ejemplo, los líquidos monoatómicos, como el mercurio o el argón, poseen un calor atómico a volumen constante de seis calorías aproximadamente, o sea el mismo valor que la mayor parte de las sustancias sólidas. El exceso de tres calorías sobre el calor atómico de un gas monoatómico, cuyas moléculas pueden considerarse como esferas animadas únicamente de energía cinética de traslación, debe atribuirse a la existencia de energía térmica potencial, o sea que el movimiento de los átomos en el líquido puede ser considerado como un movimiento de vibración alrededor de una posición de equilibrio que se desplaza lentamente. Las frecuencias características de estas vibraciones se han

puesto de manifiesto en algunos casos valiéndose de los espectros en el infrarrojo o Raman. La diferencia entre el movimiento de los átomos en el líquido y en el cristal estriba únicamente en que en éste el punto alrededor del cual se realizan las vibraciones es fijo, mientras que en los líquidos dicho punto se desplaza lentamente y de un modo irregular. Otra diferencia es que las amplitudes de las vibraciones en los líquidos son mayores por la acción de los choques con los átomos vecinos.

La idea de que el movimiento de una molécula en un líquido está estrechamente acoplado al de la molécula vecina, análogamente a lo que ocurre en los cuerpos sólidos, ha sido demostrada experimentalmente de un modo seguro por investigaciones hechas sobre difracción de la luz en líquidos. Según una teoría de Brillouin, la difracción de luz monocromática por un cuerpo sólido ideal debe presentar un desdoblamiento, aunque pequeño, en un doblete, mientras que la difracción por los gases debe producir únicamente un ensanchamiento de la raya. Pues bien, en los líquidos se observa un desdoblamiento y no un ensanchamiento de la raya espectral primitiva, de forma que esto permite sacar la conclusión de que el estado líquido puede describirse mejor por las propiedades del estado cristalino que por las del estado gaseoso.

La prueba directa de que en los líquidos existe un cierto estado de ordenación molecular análogo al de los cristales, la ha suministrado únicamente la difracción de los rayos Röntgen por los líquidos.

Mientras que en los gases atómicos la intensidad de la difracción (en función del ángulo con el rayo primitivo) presenta una disminución constante al aumentar el ángulo, en los líquidos monoatómicos las curvas que se obtienen no son lisas, sino que presentan una serie de ondulaciones que únicamente pueden explicarse por una disposición ordenada de los centros de gravedad de los átomos, lo que equivale a demostrar su estructura casi cristalina de un modo directo. Si se trata, no ya de líquidos monoatómicos, sino moleculares, los hechos son más complicados, porque entonces el enlace de los átomos de la molécula puede ser causa de ondulaciones en la curva de difracción. Pero también en este caso, contrariamente a lo que ocurre en las mismas moléculas, al estado gaseoso se presentan interferencias aditivas que permiten reconocer en todo caso una ordenación espacial, aunque no sea posible sacar conclusiones claras sobre la posición de las moléculas en el espacio a partir de las curvas de intensidad observadas. Se obtiene, sin embargo, en muchos casos datos cualitativos sobre la estructura de los líquidos.

En los líquidos moleculares se presenta además un fenómeno sobre el cual ha llamado la atención Debye, y que ha designado como "entorpecimiento de la rotación". Se basa sobre las propiedades dipolares de las moléculas; si a partir del momento dipolar de los gases (determinado por medio del coeficiente de temperatura de la constante dieléctrica)

trica) y de la asimetría de la polarizabilidad (deducida del efecto Kerr) se calculan las correspondientes magnitudes para los líquidos, resultan siempre valores notoriamente superiores a los determinados experimentalmente. De esto dedujo Debye que las moléculas en los líquidos encuentran dificultades para tomar su posición libremente, lo que significa que aquéllas poseen una energía potencial debida, no solamente al desplazamiento desde una cierta posición de equilibrio, sino también al giro a partir de una posición de energía potencial mínima.

Las moléculas ejecutan, por consiguiente, vibraciones de rotación alrededor de un eje cuya orientación oscila lentamente. También se llega a esta conclusión a partir del hecho observado de que el efecto de saturación (disminución de la constante dieléctrica en campos fuertes) en los líquidos alcanza valores mucho más pequeños que los que se obtienen por cálculo a partir de las fórmulas válidas para los gases. Todas estas observaciones sobre la restricción del giro son una prueba de la gran semejanza entre líquidos y estado cristalino, semejanza que, por otra parte, ya se había entrevisto por la existencia de cristales líquidos.

Las moléculas que poseen momentos dipolares totales grandes y que además contienen el grupo OH, como ocurre con los alcoholes, se comportan de un modo todavía más específico. En este caso se constituyen formas de asociación de dos o más moléculas que tienen como consecuencia la formación de cadenas o grupos que se los designa con el nombre de "enjambres" o "grupos cibotácticos", y que se encuentran en demolición y nueva formación de un modo permanente. Estos líquidos asociados presentan, frente a los no asociados o normales, un punto de ebullición anormalmente alto, frotamiento interno elevado, calor de evaporación grande, etc., fenómenos todos que se consideran como prueba de una polimeria, o sea que se cree que estos líquidos no están formados por moléculas sueltas, sino por moléculas polímeras de determinada magnitud; para conocer el número de moléculas simples que componen estos grupos polímeros se han llevado a cabo numerosas investigaciones. En el caso particular del agua se interpretó la anomalía que presenta su curva de densidad como una prueba de la existencia de grupos polímeros o "moléculas de hielo", cuyo demolición al yuxtaponerse a la dilatación térmica ordinaria origina aquélla. También se aplicaron al cálculo de la cantidad de "moléculas de hielo" contenidas en el agua el estudio de la susceptibilidad diamagnética de ésta, así como el coeficiente de temperatura de absorción en el infrarrojo. Ahora bien, esta concepción, que supone que los líquidos, igualmente a lo que ocurre en los gases, están constituidos por individualidades de determinada magnitud que se mueven independientemente, hay que considerarla como definitivamente superada por las nuevas ideas sobre la semejanza entre el estado líquido y el cristalino. Hoy se admite que en lugar de estos grupos polímeros hay enjambres

moleculares y en la actualidad se trabaja intensamente para determinar su estructura, sobre todo en el caso del agua, ya que ésta presenta una serie de particularidades conocidas de hace tiempo y que la hacen ocupar una posición singular dentro de los líquidos asociados. Dichas particularidades consisten en una influencia anormal de la presión y temperatura sobre el volumen y la viscosidad. El fenómeno, realmente extraño, que representa el máximo de densidad que tiene el agua a 4° desaparece a presión elevada, o sea que el efecto de la presión sobre la curva volumen-temperatura es contrario al que produce sobre otros líquidos también asociados. La viscosidad disminuye muy rápidamente con la temperatura; por esta razón el agua posee, en comparación, por ejemplo, del alcohol metílico, tomados ambos en las proximidades de su punto de congelación, una viscosidad extremadamente

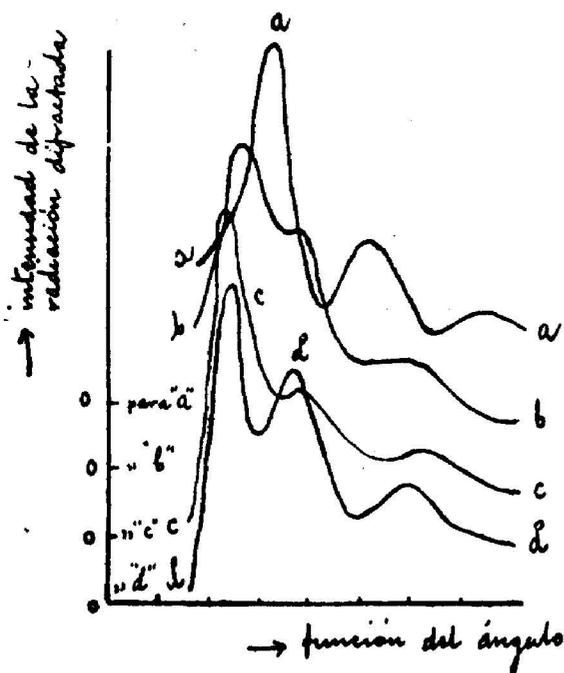


FIG. 1.

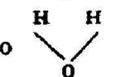
grande que solamente a elevadas temperaturas tiende a su valor normal. La curva viscosidad-presión del agua presenta a bajas temperaturas un mínimo, o sea que el rozamiento interno del agua disminuye en un principio al aumentar la presión y luego a presiones superiores a mil atmósferas asciende de nuevo. Esta anomalía desaparece también a elevadas temperaturas.

Los físicos y químicos han intentado siempre interpretar estas particularidades admitiendo un estado de equilibrio entre moléculas sen-

cillas y polímeras. Bernal ha sido el primero que ha logrado, mediante una serie de trabajos sobre el espectro de difracción de rayos Röntgen por el agua, determinar de una manera definitiva la estructura del agua líquida. En la figura 1.ª se han representado conjuntamente la curva de difracción experimental (b) y tres curvas teóricas diferentes, calculadas, respectivamente, con las siguientes hipótesis: a) Las moléculas de agua se presentan con la estructura de empaquetamiento esférico más compacto. c) La disposición de las moléculas de agua corresponde a la estructura de un cristal de cuarzo. d) Las moléculas de agua poseen la estructura tridimítica.

Se observa que la curva de difracción experimental es netamente diferente de la a, y en cambio presenta gran semejanza con la c y la d. Ahora bien, puesto que la estructura del hielo ordinario es como la de la tridimita, hay que admitir, basándose en esta curva de difracción, que también en el estado líquido en las proximidades del punto de congelación existen enjambres tridimíticos que se encuentran en equilibrio con la estructura cuarciforme y que se destruyen más o menos a medida que aumenta la temperatura aproximándose a la estructura del empaquetamiento esférico más compacto. Según esto, el agua presenta tres estructuras, predominando una u otra, según la temperatura, interpretación que viene además apoyada por la variación con la temperatura de las bandas Raman o de absorción en el infrarrojo.

En la red tridimítica cada molécula de agua está rodeada de otras cuatro en disposición tetraédrica: existe, por lo tanto, una coordinación de índice 4 que fácilmente se comprende dada la constitución del agua. La distribución de carga, según el concepto de la mecánica ondulatoria, en la molécula de agua, que, como se conoce, es acodada, se admite que se caracteriza por el hecho de que en dos puntos del plano

perpendicular al plano  se acumulan dos cargas negativas que

provocan una unión con ambos núcleos de hidrógeno de las moléculas vecinas, formando el conjunto un tetraedro. La manera de unirse las moléculas de agua ha de ser tal, que (por efecto de la atracción electrostática) cada proton esté vuelto hacia el lugar de la molécula vecina en el que exista la acumulación de carga negativa de que hemos hablado anteriormente, de forma que el conjunto adopte una disposición tetraédrica, según indica la figura 2.ª Precisamente en esta disposición tetraédrica de las moléculas, condicionada por la distribución de las cargas, se basa la posición particular del agua entre los líquidos asociados, que no se puede explicar solamente por atracción dipolar, pues, por ejemplo, el FH, a pesar de su gran momento dipolar, no está en condiciones de formar enjambres moleculares tetraédricos, sino que en este caso debían presentarse más bien enjambres de cadenas o

conglomerados. Una serie de autores han explicado esta fuerte tendencia a la asociación que presentan el agua y los alcoholes, admitiendo que por efectos de resonancia se produce un intercambio alternativo del núcleo de hidrógeno entre los átomos de oxígeno no saturados coordinativamente de las moléculas vecinas, unión que recibe el nombre de "puente de hidrógeno". Esta idea significa que en la ordenación tetraédrica de las moléculas de agua no intervienen únicamente fuerzas de atracción de naturaleza electrostática, sino también fuerzas de naturaleza cuántica.

Las moléculas en forma de bastoncitos, como ocurre, por ejemplo, en el  $S_2 C$ , presentan, a consecuencia del denso empaquetado debido a su forma, un entorpecimiento en la rotación, lo cual favorece una orientación paralela de las moléculas; esto equivale, naturalmente, a un cierto estado de ordenación de las moléculas, tanto más acusado cuanto mayor sea la longitud de los bastones y más baja la temperatura. Esta disposición espacial forzosa es apoyada además por las fuerzas de dispersión que se presentan entre las moléculas extendidas, y que tienden a que éstas se coloquen de forma que ocupen la máxima superficie posible. Momentos dipolares axiales refuerzan la disposición paralela de las moléculas.

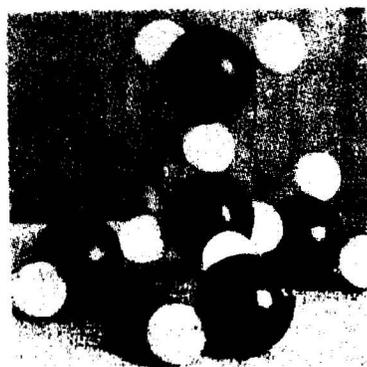
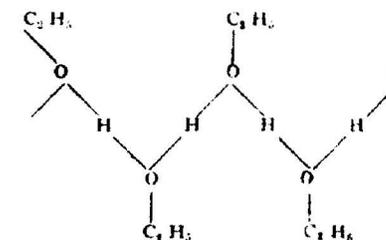


FIG. 2

Mención especial merecen las mezclas de disolventes. Una serie completa de investigaciones modernas ha demostrado que las propiedades físicas de las mezclas de disolventes no pueden en manera alguna ser explicadas admitiendo que en una mezcla de dos componentes totalmente miscibles exista una distribución estadística completamente homogénea de las moléculas de diferentes clases, sino que dichas mezclas poseen también una estructura acentuada, la cual varía con las

proporciones de la mezcla y la temperatura. En mezclas de sustancias polares con apolares (por ejemplo, alcohol con benceno) se presenta frecuentemente junto a la ordenación general de las moléculas de los líquidos de que ya hemos hablado una asociación estequiométrica robusta de las moléculas polares, que unas veces conduce a una exaltación del momento dipolar y otras a una disminución. Esta asociación ha podido ser demostrada por Wolf y colaboradores de una manera concluyente por medidas de la relación entre la concentración y la polarización de orientación.

Se encuentra al aumentar la concentración de las sustancias polares que la polarización presenta una marcha fluctuante que demuestra la formación sucesiva de agregados de dos, tres y más moléculas. En las mezclas de dos sustancias polares no existe un método experimental tan claro de determinación de estructura molecular, y hay que acudir, para sacar alguna conclusión sobre la misma, al estudio de diferentes propiedades físicas. Las mezclas de agua y alcohol han sido objeto de un estudio profundo. En este orden de ideas es sobre todo de particular interés resolver la cuestión de la estabilidad de los complejos de asociación o enjambres moleculares de los líquidos puros frente a la adición de un segundo componente, o dicho en otras palabras: qué fenómenos se presentan en la mezcla real completa de ambas sustancias. La diferencia esencial entre las estructuras del agua y del alcohol estriba en que en este último no es posible por razones estéricas la coordinación tetraédrica, base de los enjambres tridiméricos característicos del agua. En la difracción de los rayos X por los alcoholes, especialmente en los términos elevados, aparecen anillos de interferencia estrechos, que demuestran, por la disminución regular de su diámetro con la longitud de la cadena hidrocarbonada, que las moléculas tienden a colocarse paralelamente unas a otras. La unión entre las moléculas se realiza por medio del "puente de hidrógeno", en la forma adjunta:



Las fuerzas de dispersión juegan un papel importante en esta disposición paralela de las moléculas, de lo que se deduce que en la estructura de los líquidos intervienen fuerzas de distinta naturaleza

intensidad variable. Teniendo en cuenta todas estas ideas, hay que esperar que la adición de pequeñas cantidades de alcohol al agua produzca una variación en la estructura del agua mucho más intensa que el caso inverso, o sea la adición de pequeñas cantidades de agua al alcohol. La razón de esto estriba en que en el primer caso, debido a la incapacidad ya citada del alcohol para adquirir la estructura tetraédica, no es posible el desarrollo en gran escala de los enjambres tridiméricos, mientras que en el segundo las moléculas de agua pueden participar perfectamente en la formación de los complejos de asociación cateniformes del alcohol, sin que se produzcan variaciones de monta en las acciones recíprocas intermoleculares. Esta presunción ha sido confirmada por el hecho de que casi todas las propiedades físicas del agua experimentan variaciones notables por la adición de pequeñas cantidades de alcohol, mientras que el alcohol, al añadirle pequeñas cantidades de agua, apenas modifica sus propiedades. En la figura 3.<sup>a</sup> se ha representado las variaciones del índice de refrac-

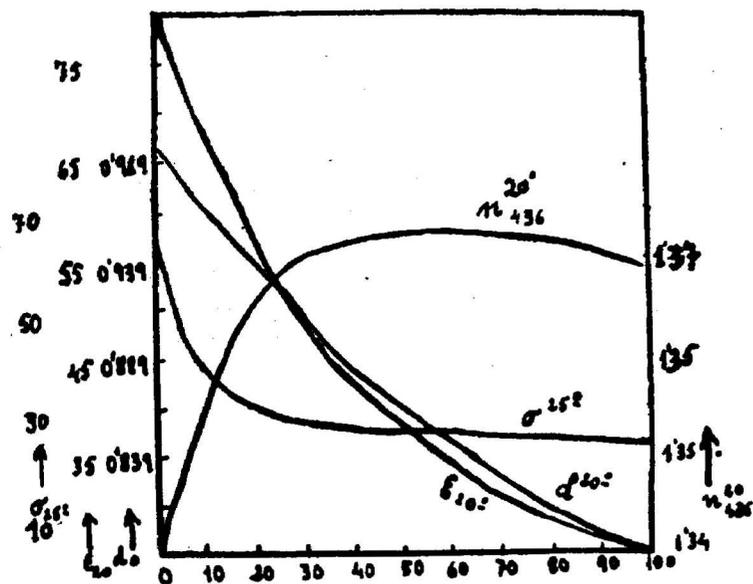


FIG. 3.

ción, tensión superficial, densidad y constante dieléctrica del agua al añadirle alcohol. La cantidad de alcohol se da en fracción molecular. De igual manera se comportan el calor de mezcla y la presión parcial de etanol. Algunas otras propiedades, como la polarización molar, la compresibilidad y la viscosidad de tales mezclas, presentan un má-

ximo marcado en la región de pequeñas concentraciones de alcohol (11-12 por 100 de Mol.), lo que se interpreta en el sentido de que en dicha zona de concentración se forman mezclas energéticamente favorecidas de energía potencial mínima, debido a la saturación óptima de las diferentes valencias intermoleculares, y que se podrían designar con el nombre de "hidratos de alcohol". En resumen, se puede decir que todos los hechos hablan de que el alcohol disuelto en pequeñas cantidades en el agua se encuentra disperso molecularmente, produciendo una variación notable en la estructura del agua, mientras que añadido en gran proporción hay que admitir una estructura más grosera, manteniéndose en parte los enjambres cateniformes característicos del alcohol.

#### LA VARIACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LOS LÍQUIDOS POR IONES DISUELTOS

La variación profunda del agua por adición de pequeñas cantidades de alcohol, que ya hemos citado anteriormente, permite ya presumir que los iones disueltos también influirán fuertemente sobre el estado de ordenación molecular de los líquidos, especialmente del agua, acción que será consecuencia de las fuerzas de inducción y dirección

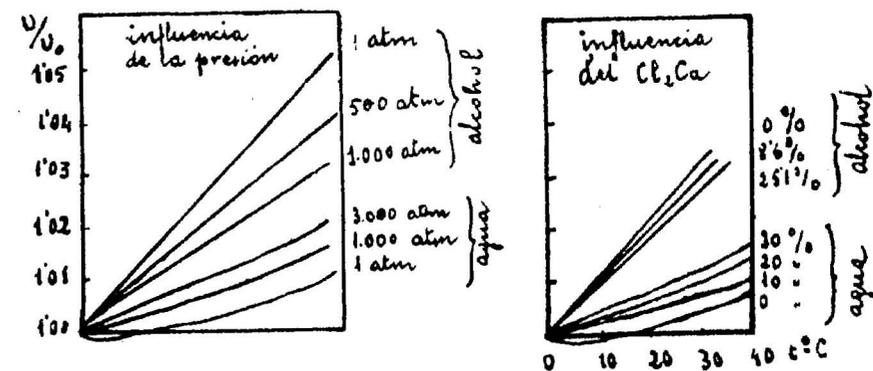


FIG. 4.

que parten de los iones disueltos. Esto ha podido ser demostrado de un modo directo por numerosas investigaciones modernas. En efecto, Tamman ha demostrado que la adición de electrólitos influye sobre la curva volumen-temperatura de los líquidos de idéntica manera a como lo hace un aumento de presión. En la figura 4.<sup>a</sup> se representa esta:

hecho para el agua y el alcohol. Como puede observarse, la adición de electrólitos produce en el agua un efecto inverso al que produce en el alcohol, quedando demostrada una vez más la posición particular del agua dentro de los líquidos asociados. Lo mismo ocurre para la viscosidad; muchas disoluciones electrolíticas poseen un rozamiento interno más pequeño que el agua pura (viscosidad negativa), aunque, como es conocido, la adición de moléculas grandes y pesadas aumenta siempre el frotamiento interno. Se deduce de esto que los iones orientan las moléculas de agua, que son, como se sabe, dipolos, lo que se traduce, como es lógico, en una destrucción parcial de la estructura de enjambre de aquel disolvente. Esto trae como consecuencia una disminución del frotamiento interno en la proximidad de los iones, así es que la variación de viscosidad que realmente se observa en el líquido es la resultante de dos variaciones: una, la disminución de viscosidad a causa de la variación de estructura del agua, y otra, el aumento de viscosidad por los propios iones disueltos, variación que será positiva o negativa, según que predomine un efecto u otro.

Es de gran interés conocer hasta qué punto llega la variación de estructura producida por los iones, ya que está íntimamente relacionada con el fenómeno de la solvatación. La respuesta a esta cuestión se ha buscado, de un lado, en observaciones sobre la movilidad iónica y la capacidad de disminución de la viscosidad de los iones, y de otro, por la contracción provocada por los mismos.

Como es conocido, la ley de Walden,

$$\Lambda_{\infty} \cdot \mu = \text{constante.}$$

en la que  $\Lambda_{\infty}$  representa la conductividad equivalente a dilución infinita, y  $\mu$ , la viscosidad, es válida para numerosos iones. Esto quiere decir que para un ion dado cualquier variación de viscosidad producida, ya por cambio del disolvente, ya por variación de temperatura, produce una variación inversamente proporcional de  $\Lambda_{\infty}$ . La mayor parte de los iones inorgánicos presentan en disolución acuosa una conductividad demasiado grande, mientras que por otra parte el producto  $\Lambda_{\infty} \cdot \mu$  depende de la temperatura. En cambio, en otros disolventes se comportan de un modo normal. Ahora bien, mientras que una conductividad pequeña se explica fácilmente por la solvatación, que al aumentar el radio del ion hace que, según la ley de Stokes, la resistencia que experimenta éste a su desplazamiento aumenta, una movilidad grande implica una contradicción de aquella ley. Esta anomalía de la movilidad, así como la de la viscosidad, ya citada an-

teriormente, va desapareciendo a medida que aumenta la temperatura, o sea que el producto  $\Lambda_{\infty} \cdot \mu$  se aproxima, finalmente, a los valores corrientes en los líquidos normales.

Según estas observaciones, parece lógico admitir que el incumplimiento de la regla de Walden y el fenómeno de la viscosidad relativa deben tener una causa idéntica, como ha demostrado Ulich.

Como medida cuantitativa del incumplimiento de la regla de Walden se suele emplear la expresión

$$F = \frac{(\Lambda_{\infty} \cdot \mu)_{18^{\circ}}}{(\Lambda_{\infty} \cdot \mu)_{100^{\circ}}}$$

$F = 1$  representa la validez de la regla, mientras que  $F > 1$  indica que el producto  $\Lambda_{\infty} \cdot \mu$  disminuye con la temperatura.

Las medidas de Cox y Wolfenden sobre viscosidad de diferentes disoluciones electrolíticas a grandes concentraciones ha demostrado la identidad de causa de la viscosidad negativa y el incumplimiento de la regla de Walden. De estas medidas resulta que hay iones, como el  $\text{Li}'$  y  $\text{IO}'_3$ , que originan aumento de viscosidad, y otros, como el  $\text{K}'$ ,  $\text{Rb}'$ ,  $\text{Cs}'$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{NO}'_3$  y  $\text{ClO}'_3$ , que la disminuyen. En estos últimos ocurre que al aumentar la temperatura llega un momento en que producen un aumento de viscosidad, lo que demuestra que la viscosidad relativa está relacionada con la destrucción de la estructura de enjambre del agua, la cual a elevadas temperaturas está ya tan destruída por efecto térmico, que el efecto de los iones queda disminuído en la proporción adecuada. Así, pues, los iones  $\text{Li}'$ ,  $\text{Na}'$ , y  $\text{IO}'_3$  tendrán, por consiguiente, una capacidad de destrucción de la estructura del agua pequeña, mientras que el grupo de iones  $\text{Cl}'$ ,  $\text{ClO}'_3$ ,  $\text{NO}'_3$ ,  $\text{K}'$  y  $\text{Cs}'$  modifican profundamente aquella estructura. Se observa inmediatamente la relación de dicha capacidad con la hidratación y la magnitud de los iones. Los iones que se hidratan fuertemente, como el litio, presentan una capacidad de destrucción de la estructura del agua pequeña, contrariamente a lo que ocurre con los iones  $\text{K}'$  y  $\text{Cs}'$ , que se hidratan débilmente, ocupando el  $\text{Na}'$ , una posición intermedia. Si el tamaño del ion sobrepasa un cierto valor, disminuye su acción despolimerizante, como se ve al pasar del ion  $\text{ClO}'_3$  al  $\text{IO}'_3$ . En la práctica, todos los iones grandes, como el picrato o el tetralquilamónio, presentan un comportamiento normal (viscosidad positiva).

Estas conclusiones han conducido, en lo referente al fenómeno de la hidratación, a una diferenciación entre la acción próxima del ion

sobre las moléculas de agua vecinas, que tiene como consecuencia la disposición de aquellas alrededor del ion, formándose una envoltura de agua que acompaña al mismo en su desplazamiento y una acción lejana que caracteriza la capacidad despolimerizante del ion. Esta diferenciación ha aclarado el fenómeno, antiguamente inexplicable, de que precisamente los iones fuertemente hidratados produzcan una contracción de volumen pequeña, ya que para la disminución del volumen tiene mucha más importancia la demolición por los iones de la voluminosa estructura cuarziforme del agua que la electrostricción de las pocas moléculas de agua que forma la envoltura hidratada que rodea al ion en su proximidad inmediata. Esta explicación ha sido confirmada modernamente por medidas sobre la dependencia del volumen molar aparente de una sal de la concentración. La idea de que en dicha dependencia influye mucho más intensamente la variación de la estructura del líquido que las acciones interiónicas se apoya sobre medidas recientes de difracción de rayos Röntgen por disoluciones acuosas de electrólitos. Medidas realizadas por Prims, ya en 1929 habían demostrado que la curva de difracción del agua varía de manera análoga tanto por adición de una sal como por elevación de temperatura. La variación viene representada en la curva de difracción por una disminución del primer máximo y un aumento del segundo. Este efecto es proporcional, dentro de los errores experimentales, a la concentración de la sal añadida. Estudiando detalladamente estos efectos se echa de ver que únicamente pueden interpretarse admitiendo que la acción de los iones sobre la estructura del agua no se ejerce solamente sobre las moléculas de agua de su inmediata vecindad, sino también sobre el índice de coordinación del agua, que sobrepasa el valor de 4, lo cual lleva consigo un aumento de densidad y una destrucción de la estructura cuarziforme.

En el mismo sentido que la curva de difracción de rayos X del agua se modifica el espectro de absorción en el infrarrojo y el espectro Raman de dicho disolvente, lo cual es una prueba más de las acciones recíprocas entre iones y moléculas de agua. En este campo resaltan las investigaciones realizadas por Suhrmann sobre la influencia de diferentes sales sobre el espectro de absorción en el infrarrojo del agua. Ciertamente que en este caso, y contrariamente a lo visto en la difracción de los rayos X, las relaciones no son tan sencillas, de manera que la interpretación de los efectos observados a veces no es posible sin acudir a ciertas hipótesis. Por ejemplo, las cinco bandas que se encuentran en la región entre 1 y 2  $\mu$  no son influenciadas de la misma manera por la temperatura que por la adición de sales; diferentes sales producen desplazamientos particulares de estas bandas, de forma que hay que admitir que la variación del espectro se debe conjuntamente a la acción despolimerizante de los iones, a la fijación de

las moléculas de agua en la capa hidratada e incluso a acciones recíprocas de otro orden (por ejemplo, puente de hidrógeno, etc.). Por otra parte, se ha llegado al interesante resultado que la banda 1,79  $\mu$ , especialmente característica de la estructura cuarziforme del agua, no es influenciada apenas por iones como el  $\text{Li}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , que se hidratan fuertemente, mientras que es afectada profundamente por otros iones, como el  $\text{K}^+$  y  $\text{I}^-$ , que se hidratan débilmente, lo que ha sido interpretado por Ulich como una nueva prueba de la necesidad de la diferenciación entre las acciones próximas y remotas de los iones.

Las investigaciones sobre el espectro Raman del agua y de las disoluciones electrolíticas acuosas son extraordinariamente numerosas y muchas veces contradictorias entre sí. Las tres vibraciones fundamentales del vapor de agua que son posibles teóricamente no son todas "Ramanactivas", y, sin embargo, en el agua líquida se observa una serie de bandas Raman que permiten deducir que las acciones recíprocas de las moléculas del líquido originan una perturbación de las frecuencias normales. Estas frecuencias nuevas que se presentan no se puede saber con certeza si son debidas a un entorpecimiento de las traslaciones o rotaciones de las moléculas o si se deben atribuir a un estado determinado de polimerización. Se presentan dos grupos de frecuencias Raman, uno de tres bandas en la región entre 3.100 y 3.600  $\text{cm}^{-1}$  y otro grupo de menor intensidad y cuya frecuencia oscila entre 60 y 1.600  $\text{cm}^{-1}$ , y que se admite que son originadas por vibraciones de un oscilador clásico del tipo de agua. La investigación del cambio de las bandas Raman por la temperatura o adición de sales se limita la mayor parte de las veces al grupo de gran frecuencia. Las variaciones de intensidad y posición son interpretadas usualmente como producidas por el desplazamiento del equilibrio entre diferentes polímeros de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_2$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_n$ ).

Se ha investigado también la variación que la temperatura y la adición de sales producen en las bandas de gran longitud de onda, que al ser atribuidas a efectos intermoleculares deberán ser especialmente sensibles a la variación de la estructura del agua. Una elevación de temperatura disminuye considerablemente la intensidad de estas bandas, y lo mismo ocurre al añadirle iones OH. Por el contrario, la influencia de otros iones es pequeña y no permite sacar conclusiones seguras sobre la variación de la estructura del agua.

Si se prescinde de los resultados últimamente citados y que constituyen una nueva prueba de la dificultad que presenta la interpretación de los espectros Raman, todos los resultados experimentales han conducido a la idea de que en la acción recíproca de iones y moléculas juegan un papel esencial la influencia que sobre la estructura de los líquidos tiene el campo electrostático creado por el ion.

Todo lo dicho es válido no solamente para el agua, sino para cualquier disolvente, aunque en realidad sobre éstos hay poco material experimental, de manera que una discusión profunda en este caso parece prematura.

#### NOTA BIBLIOGRAFICA

- (1) Trabajos de conjunto sobre «Estructura de líquidos» se encuentran en *Trans. Faraday. Soc.* 1937 y 1939.
  - (2) Kortüm.—*Elektrolytlösungen.* 1941.
  - (3) Brillouin.—*Ann. Physique.* 1922.
  - (4) Debye.—*Physik. Z.*, 1935; *Z. Elektrochem.* 1939.
  - (5) Bernaj y Fowler.—*J. Chem. Physics.* 1933.
  - (6) Briebleb.—*Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur.* 1937.
- 

## AVISO AVIS

Rogamos nos sean mandados nuevamente los números de las revistas que no aparecen consignados en esta relación por no haberse recibido.

Nous prions de bien vouloir nous envoyer de nouveau les numéros des Revues non reçues qui no soient pas contenus dans cette liste, parce que nous ne les avons pas reçus.

Wir bitten uns nochmals die Nummern der Zeitschriften angeben zu wollen, welche in der Liste nicht angeführt sind, da wir dieselben nicht erhalten haben.

Preghiamo ci siano spediti nuovamente i numeri delle riviste non nominate in questa relazione per motivo di non averle ricevuto.

We beg you to send us again the numbers of the Reviews not indicated on this list, as we not received them.