ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

Posibilidad de formular las reacciones mediante el auxilio del análisis algebraico

Entre las ciencias de que se ocupa la *filosofía natural* acaso no haya otra que requiera disposiciones más felices de sus cultivadores que aquella que, después de haber investigado las *leyes* que rigen la *combinación* de los cuerpos y estudiado las *varias propiedades* de éstos, procura hoy penetrar en las intimidades de la materia para ilustrarnos sobre la complejidad del *átomo,* otrora considerado como simple e indivisible y actualmente como compuesto de partes unidas por fuerzas cuya esencia y modos de acción se esfuerza en descubrir.

Hemos nombrado asi, la *Química,* ciencia la más móvil, la más progresiva y quizá la más transcendente por las luces que proyecta sobre ciencias afines y por lo que contribuye con éstas a transformar industrias y sociedades humanas.

La suma variedad de los conocimientos que hoy atesora la *química,* no solo exige de sus cultores una preparación científica amplia y esmerada, sino también un alto espíritu filosófico para interpretar tan variados fenómenos, y una poderosa *memoria* para *retener datos numéricos,* tales como pesos atómicos y constantes físicas, conservar el *recuerdo* de las propiedades físicas y químicas de innumerables substancias y *evocar* en el preciso momento las *proporciones,* complicadas muchas veces, en que varios cuerpos *reaccionan* para dar origen a otros nuevos en *cantidades determinadas,* cuyo pormenor han de conocer y recordar sin sombra de titubeos.

Vese, pues, por esta ligera exposición, el enorme trabajo que sobre la *memoria* del químico recae, sin que existan, que sepamos, *reglas mnemotécnicas* que puedan ayudarle.

Pero hay *algo,* descubierto hace mucho tiempo, usado empíricamente para comprobar las igualdades químicas, y susceptible de transformarse en método seguro para afianzar y poner al abrigo de las infidencias de la *memoria* la relación elevada y filosófica que se contiene en la formulación de una *reacción química.*

Ese *algo*, es una *ley matemática,* y por lo tanto, *general* y *necesaria,* que *liga* las substancias reaccionantes y las producidas por la reacción.

Bien se deja ver que no somos nosotros sus descubridores; corre en algunos libros desde hace mucho tiempo; pero ni está lo suficientemente divulgada, ni se ha sacado de ella el partido de que es susceptible; y esto último es lo que ha de constituir nuestra tarea y la razón o motivo de este trabajo que podrán completar otras personas que dispongan de mayor bagaje científico que el muy limitado nuestro.

Vimos el procedimiento en la obra de *Química general* del profesor Luanco de la Universidad de Oviedo y en la de Muñoz de Luna de la de Madrid, esclarecido en una y otra con dos ejemplos sencillos; no lo hemos visto en libros franceses e italianos, pero debemos al Dr. H. Damianovich el saber que también consta en la química en inglés del Dr. Walker, que es mucho más moderna que aquellas obras, si bien está tratado del mismo modo incompleto con que la expusieron los citados, y ya fallecidos químicos españoles.

Durante varios años hemos aplicado el método, ya con el fin de escribir acertadamente alguna reacción equivocada de los libros, ya con el de hallar coeficientes huidos de nuestra falible memoria, y demás está decir que siempre con éxito, puesto que se trata de una ley general; pero es lo cierto que hasta el año pasado no habíamos parado mientes en que su estudio pudiera conducir a resultados que nos parecen dignos de la mayor atención.

El carácter típico de las igualdades químicas consiste en que pueden ser satisfechas de muchas maneras; pero los modos de satisfacerse resultarán más inteligibles si concretamos y facilitamos la exposición del problema sirviéndonos de algunos ejemplos. Vamos a hacerlo así:

1º Supongamos que se quiera formular la reacción que produce el *bromuro de potasio,* partiendo del *bromo* y del *hidrato potásico.* Si recordamos que en la reacción se originan *bromuro, bromato potásico* y *agua* podríamos expresarla de este modo:

$$3\,Br^2 + 6\,KOH = 5\,BrK + BrO^3K + 3\,H^2O. \qquad (1)$$

Pero no sólo es esta fórmula la que puede representar la reacción, sino otras muchas, tales como las siguientes:

$$6\,Br^2 + 12\,KOH = 10\,BrK + 2\,BrO^3K + 6\,H^2O \qquad (2)$$
$$15\,Br^2 + 30\,KOH = 25\,BrK + 5\,BrO^3K + 15\,H^2O \qquad (3)$$

y en general

$$3n.Br^2K + 6n.KOH = 5n.BrK + n.BrO^3K + 3n.H^2O \qquad (4)$$

en cualquiera de las cuales se observa que los coeficientes de las moléculas son *equimúltiplos* de los que expresa la (1).

Infiérese de esto, que entre la multitud de maneras con que puede satisfacerse una igualdad química es la más *cómoda* e *interesante* aquella que permite formular la reacción con los más *pequeños* *coeficientes.* Llamaremos a la igualdad representativa de la reacción de este último modo formulada para abreviar el lenguaje, evitando circunloquios, la *reacción mínima.*

2º Supongamos ahora que deseamos expresar gráficamente los fenómenos que tienen lugar al atacar el fósforo por el ácido nítrico cuadrihidratado. La generalidad de los autores admite que a más del ácido fosfórico y el agua se forma bióxido de nitrógeno, que en presencia del oxígeno del aire se transforma en peróxido como lo muestra la producción de abundantes vapores rutilantes característicos de esta reacción. Pero Troost, a quien sigue Miero, afirma que hay producción por el contrario de nitrógeno y su protóxido; mas como ninguno de estos dos últimos autores ha formulado la reacción, nuestra curiosidad nos llevó a establecerla por el cálculo, llegando a la expresión:

$$4\,Ph^4 + 9.N^2O^9H^8 = 4\,N^2 + 5\,N^2O + 16.PhO^4H^3 + 12\,H^2O. \quad (1)$$

Se advierte que no permitiendo simplificación los coeficientes por carecer de factores comunes, parece que esa fórmula debe expresar la *reacción mínima.* Pues la la inferencia sería aventurada, porque otra marcha en el cálculo conduce a esta otra fórmula también satisfactoria y de coeficientes menores.

$$3\,Ph^4 + 7.N^2O^9H^8 = 2\,N^2 + 5\,N^2O + 12\,PhO^4H^3 + 10\,H^2O \quad (2)$$

De estos ejemplos, que podríamos multiplicar, se infiere que no sólo los equimúltiples de los coeficientes de una igualdad química son susceptibles de verificarla, sino a veces otros números cuya relación con los primeros no se descubre a primera vista, como lo indican las ecuaciones (2) y (1) del 2º ejemplo.

Deducimos de lo expuesto que el problema general comprenderá *dos* o *más casos,* cuya determinación y circunstancias habrá que encomendar al *análisis algebraico.*

Pero, ante todo, establezcamos la *hipótesis* en que se basa el *método.* Consiste en el *conocimiento* de la *naturaleza* de las *substancias reaccionantes* y la de *todas aquellas que deban producirse por la reacción,* admitiendo que *ésta* sea de antemano *completamente conocida* por la *experiencia,* así como *también las respectivas fórmulas químicas de las substancias.* Con esos datos, y aplicando a cada elemento (cuerpo simple) el axioma de que *el todo es igual al conjunto de sus partes,* y que el *número de elementos de cada especie es el mismo en uno y otro miembro de la igualdad,* variando únicamente el modo de agruparse, tenemos cuanto necesitamos para plantear y resolver el problema, el cual no comporta más dificultades que las inherentes al caso de *análisis indeterminado de primer grado* en que nos encontremos.

Para la generalidad de las reacciones el método no ofrece dificultad; pero a fin de exponerlo ordenada y lo más completamente posible, distinguiremos varios casos, que esclareceremos con variedad de ejemplos. Sea uno de ellos el que expresa la reacción del *bromo* sobre el *hidrato de potasio,* la que sabemos que origina *bromuro, bromato potásico* y *agua,* ignorando el número de moléculas (*) de *bromo* y de *hidrato* que debemos tomar, así como el número de cada una de las moléculas que la reacción produce, pero conociendo que la molécula de bromo se representa por Br^2 o Br_2, la de hidrato potásico por KOH, la de bromuro potásico por BrK, la de bromato potásico por BrO^3K o BrO_3K y la de agua por H^2O u H_2O.

Siendo desconocido el coeficiente de cada una de las substancias reaccionantes y los correspondientes a las producidas por la reacción, los denotaremos por las últimas letras del alfabeto, como es costumbre designar las incógnitas, y así escribiremos la reacción general de este modo simbólico:

$$x.Br^2 + y.KOH = z.BrK + u.BrO^3K + v.H^2O. \quad (I)$$

Reacción simbólica.

Para formar ahora las ecuaciones de los elementos referidos al átomo tendremos presente: *a)* Que el *bromo* reaccionante produce *bromuro* y *bromato,* y por tanto los $2x$ átomos de bromo reaparecen *combinados* en las z y u moléculas de *bromuro* y *bromato* producidas; luego se tendrá:

$2x = z + u$ (1) ecuación atómica del bromo Br (referida al átomo).

b) Que el *potasio* del *hidrato* reaccionante entra en combinación con el *bromo* para formar el *bromuro* y el *bromato potásicos,* luego los y átomos de *potasio* del hidrato entran a distribuirse entre las z y u moléculas del bromuro y bromato producidas, teniéndose, por tanto:

$y = z + u$ (2) ecuación del potasio K referida al átomo.

c) Análogamente, los y átomos de oxígeno — O — que contiene el hidrato se invierten en la producción de u y v moléculas de *bromato* y *agua,* y como el primero contiene en su peso molecular tres átomos de oxígeno y la segunda uno, será la ecuación relativa al *oxígeno* y referida al átomo:

$y = 3u + v$ (3) ecuación atómica del oxígeno O.

d) El hidrógeno H que entra en las y moléculas de *hidrato* reaccionante debe hallarse íntegramente en el *agua* producida, luego los y átomos de hidrógeno del hidrato deben ser en número igual al de las $2v$ átomos de *hidrógeno* que entran en las v moléculas de *agua* producidas, y por tanto:

$y = 2v$ (4) ecuación atómica del hidrógeno H.

Observamos, pues, que se han originado *cuatro* ecuaciones [(tantas como elementos (cuerpos simples) entran en las moléculas reaccionantes (substancias)], con *cinco* incógnitas [tantas como substancias reaccionan y se originan por la reacción], y que aquellas constituyen un *sistema* que debe verificarse por los mismos

(*) Aquí, en Química, la palabra *molécula* designa la substancia de que se trate tomada bajo su *peso molecular.*

valores de las incógnitas, es decir, que si p. ej. fueran $x = \alpha$, $y = \beta$, $z = \gamma$, $u = \delta$, $v = \varepsilon$, estos valores deben satisfacer a cada una de las ecuaciones (1), (2), (3), (4), teniéndose, por tanto: $2\alpha = \gamma + \delta$ (1'); $\beta = \gamma + \delta$ (2'); $\beta = 3\delta + \varepsilon$ (3'); $\beta = 2\varepsilon$ (4'), las relaciones (1') (2'), (3'), (4') que serían verdaderas *identidades*.

Si todas las *ecuaciones* fueran *distintas, compatibles,* y además en número *igual* al de las *incógnitas,* los valores deducidos para éstas serían *únicos,* y dada la naturaleza numérica de los coeficientes, vendrían aquellos expresados por *números;* pero los *sistemas* de *ecuaciones químicas,* son, por esencia *indeterminados,* es decir, susceptibles de muchas soluciones, lo que significa que sus *incógnitas* vendrán dadas *en términos* de *alguna* o *algunas cantidades desconocidas,* de las que podremos disponer, en cierto modo, arbitrariamente.

Para esclarecer estas ideas, vamos a resolver el *sistema* deducido de la (I) reacción simbólica del *proceso químico* entre el *bromo* y el *hidrato potásico.* Eran las ecuaciones:

$$A\begin{cases} 2x = z + u & (1) \\ y = z + u & (2) \\ y = 3u + v & (3) \\ y = 2v & (4) \end{cases}$$

Examinando las ecuaciones del sistema A se advierte que la y y la u entran el mismo número (tres) de veces en las ecuaciones, mientras que la v y la z entran *dos* veces en ellas, y la x *una sola vez.*

Como aquí es indispensable que las incógnitas vengan dadas en función de una de ellas, por exceder en una unidad el número de incógnitas al de ecuaciones, convendrá expresar aquellas en términos de la incógnita que ofrezca mayor comodidad y rapidez de cálculo. Estando *explícita* en cierto modo la y en las tres últimas ecuaciones, esa es la incógnita en función de la cual deben expresarse las demás.

Como la ecuación (4) contiene solamente la y y la v, ella da inmediatamente $v = \frac{y}{2}$ (4').

De la comparación de (1) con (2) resulta $y = 2x$, y por tanto $x = \frac{y}{2}$ $\left[(1), (2)\right]$ lo que arguye que x y v deben tener el mismo valor. Si llevamos a la (3) el valor de v deducido de la (4) se obtiene $y = 3u + \frac{y}{2}$ o sucesivamente $y - \frac{y}{2} = 3u$; $\frac{y}{2} = 3u$; $y = 6u$ o en fin $u = \frac{y}{6}$ $\left[(3), (4')\right]$.

Ahora, de la (2), combinada con esta última, sale $y = z + \frac{y}{6}$ o

$$y - \frac{y}{6} = z, \quad \frac{6y - y}{6} = z, \quad \frac{5}{6}y = z, \quad z = \frac{5}{6}y \left[(2), (3), (4')\right].$$

Están hallados los valores de $x, z, u, v,$ en términos de $y,$ y por tanto debe estar resuelto el sistema; mas como el segundo miembro de la (1) no ha sido todavía verificado, convendrá substituir en la (1) los valores de $x, z, u,$ antes deducidos; haciéndolo así, hallamos $2\frac{y}{2} = \frac{5}{6}y + \frac{y}{6}$ o $y = \frac{6}{6}y$, es decir, $y = y$ que es una identidad, lo que prueba la *compatibilidad* del *sistema,* y en virtud de ser y una de las incógnitas del *sistema,* justifica su *indeterminación.*

Como se requiere que las incógnitas asuman *valores enteros* y todas dependen de y, ésta debe ser tal que $x, u, v,$ incógnitas que tienen forma fraccionaria, se conviertan en cantidades enteras; se logrará esto asignando a y un valor igual al mínimo múltiplo común de los denominadores 2 y 6 de aquellas incógnitas, es decir, 6. Este será al propio tiempo el más pequeño valor que podemos atribuir a y, y en tal virtud, las incógnitas tomarán los mínimos valores posibles. Tendremos, pues, para $y = 6$:

$$x = \frac{y}{2} = \frac{6}{2} = 3,\quad y = 6,\quad z = \frac{5}{6}y = \frac{5}{6}.6 = 5,\quad u = \frac{y}{6} = \frac{6}{6} = 1,$$

$$v = \frac{5}{6}y = \frac{5}{6}.6 = 5.$$

Con estos valores la ecuación simbólica (I) se transforma en la igualdad química de coeficientes mínimos:

$3\,Br^2 + 6\,KOH = 5\,BrK + BrO^3K + 3\,H^2O$, (II). *Reacción mínima.*

A veces, el simple planteo de las ecuaciones atómicas nos pone en la vía que conduce por simples tanteos a los coeficientes buscados. Así, la comparación de la (1) con la (2) expresa que y debe ser doble de x, luego y será *par; z* y u (1) y (2) deben ser números de *igual paridad*, es decir, *ambos pares* o *ambos impares.* Por otra parte, de $y = 2x = 2v$ se deduce que x y v son valores iguales, y los dos, la mitad de y. De la (3) se saca que v y u son de la *misma paridad.* De comparar la (3) con la (4) se infiere que $v = 3u$, y que por tanto $y = 6u$. Si lleváramos a la (2) este valor de y, sacaríamos $z = 5u$, luego u debe ser la cantidad más pequeña, v y x iguales a $3u$, z a $5u$, e $y = 6u$. Con ella tendríamos hallados los valores relativos de las indeterminadas en términos de u. Pero no es necesario llevar tan lejos el análisis para resolver el problema. Como sabemos que v es igual a x, y z, u, v de la misma paridad estaríamos obligados a atribuir a u el valor 1 y a v el valor 3 que harían par el respectivo de y dado por la (3), que se convertiría en $y = 3.1 + 3 = 6$, con lo cual, por la (4) sería $v = \frac{y}{2} = \frac{6}{2} = 3$, que sería también el valor de x según sabíamos. El valor de z saldría ahora de la (2) que sería $6 = z + 1$, o sea $z = 5$, y así habríamos hallado con brevedad los mismos coeficientes, que nos dió la resolución del sistema.

El ejemplo precedente puede considerarse como tipo de una serie de reacciones análogas en que intervienen los mismos coeficientes.

Así, si se tratara de obtener el *ioduro potásico,* partiendo del *iodo* y del *hidrato potásico,* tendríamos las mismas ecuaciones atómicas, y por consiguiente los mismos valores para los coeficientes incógnitos, obteniendo:

$$3I^2 + 6KOH = 5IK + IO^3K + 3H^2O.$$

Si lo que nos propusieramos obtener fuera el *clorato potásico* partiendo del *cloro* y del *hidrato potásico,* hallaríamos

$$3Cl^2 + 6KOH = 5KCl = ClO^3K + 3H^2O.$$

El paralelismo que estas reacciones guardan con la

$$3Br^2 + 6KOH = 5BrK + BrO^3K + 3H^2O$$

no puede ser más rigoroso y patente. En la primera y tercera reacción formuladas el paralelismo se conserva hasta en el *modus operandi*, idéntico absolutamente en una y otra.

Aplicando el procedimiento que nos ocupa, a multitud de ejemplos, hemos llegado a establecer que pueden distinguirse varios casos, que enumeraremos así del punto de vista químico-matemático:

1º Reacciones químicas que dan origen a *sistemas* en que *el número de ecuaciones es aparentemente mayor que el de las incógnitas.*

2º Reacciones químicas que dan origen a *sistemas* en que *el número de ecuaciones es aparentemente igual al de las incógnitas.*

3º Reacciones químicas que dan origen a *sistemas* en que *el número de ecuaciones es inferior en una unidad al de las incógnitas.*

4º Reacciones químicas que dan origen a sistemas en que *el número de ecuaciones es inferior en dos o más unidades al de incógnitas.*

El 1º, 2º y 3^{er} caso puede decirse que no comportan diferencia substancial en la marcha del cálculo; bastan para su resolución conocimientos de álgebra elemental, y comprenden y explican multitud de reacciones químicas, como veremos. El 4º caso es más complicado; quizás exija entrar en algunas consideraciones de *análisis indeterminado,* para la mejor inteligencia del asunto. Esta parte, la más importante del problema general, nos permitirá comcomprobar reacciones complicadas y explicar otras de las que, hablando los autores, se han olvidado o no han podido llegar a formular. Por los resultados que surjan de su análisis llegaremos a darnos cuenta de la importancia que inviste el problema que nos proponemos dilucidar.

Agradecemos la hospitalidad ofrecida a este trabajo y solicitamos la paciente atención de los lectores que quieran honrarnos con la lectura de nuestras disquisiciones químicas.

II. *Reacciones químicas que dan origen a sistemas en que el número de ecuaciones es aparentemente mayor que el de las incógnitas:*

1º Sábese que uno de los procedimientos para preparar el *hidrógeno arseniado gaseoso* — AsH^3 — consiste en descomponer *el arseniuro de zinc* Zn^3As^2 por el *ácido sulfúrico* — SO^4H^2 — habiendo, a más, producción de *sulfato de zinc* — SO^4Zn.

La ecuación simbólica de la reacción, será:

$x.Zn^3As^2 + y.SO^4H^2 = z.SO^4Zn + u.AsH^3$ (I). *Reacción simbólica.*

De la que resultan las ecuaciones atómicas siguientes:

$3x = z$	(1)	ecuación atómica del *zinc*	— Zn.
$2x = u$	(2)	» » » *arsénico*	— As.
$y = z$	(3)	» » » *azufre*	— S.
$4y = 4z$	(4)	» » » *oxígeno*	— O.
$2y = 3u$	(5)	» » » *hidrógeno*	— H.

Hay aparentemente *cinco ecuaciones* y *cuatro incógnitas;* pero si reparamos en que la ecuación atómica del *oxígeno,* una vez simplificada, resulta igual a la del *azufre,* el sistema se reduce por lo pronto, a *cuatro ecuaciones* con *cuatro incógnitas.* Si fueran *distintas* y *compatibles,* el *sistema sería determinado,* mas como esto es contradictorio con lo que sabemos respecto a las igualdades químicas, debemos esperar que haya en el sistema simplificado alguna ecuación que sea consecuencia de otras. Sin necesidad de investigarlo ha de resultar esa previsión del mismo cálculo.

Resolvamos ahora el sistema, que se convierte en el conjunto de las ecuaciones (1), (2), (3) y (5). Obsérvase aquí que todas las incógnitas entran el mismo número de veces (dos) en las ecuaciones del sistema, luego será indiferente expresar las incógnitas en términos de cualquiera de ellas. Expresémoslas, p. ej. en términos de x.

Se tendrá por la (1) $z = 3x$ y por la (2) $u = 2x$. Comparando la (1) con la (3) resulta $y = 3x$. Los valores de y y de u llevados a la (5) dan la identidad $2.3x = 3.2x$, prueba clara de la indeterminación del sistema; indeterminación a que pudiéramos haber llegado de este otro modo:

Comparando la (1) con la (3), resulta $3x = y$. Multiplicando por 3 la (2) y comparándola con la (5), viene $6x = 2y$ o $3x = y$.

Si se quiere obtener la reacción de coeficientes mínimos, haremos $x = 1$ y será

$x = 1$, $y = 3.1 = 3$, $z = 3.1 = 3$, $u = 2.1 = 2$ y con estos valores, se tiene:

$Zn^3As^2 + 3.SO^4H^2 = 3\,SO^4Zn + 2\,AsH^3$, (II). *Igualdad química mínima.*

Sin necesidad de resolver las ecuaciones podríamos inferir los valores de las incógnitas por fáciles consideraciones: Así z e y deben ser múltiplos de 3 e iguales en valor; u debe ser *par* y *doble* de x.

Esto nos llevaría a ensayar los números $x = 1$, $y = 3$, $z = 3$, $u = 2$, que efectivamente son los más convenientes.

2º Naquet, en la pág. 475, II tomo de la edición francesa de 1883, al tratar del *ferrocianuro de potasio* dice que su solución precipita la mayor parte de las soluciones metálicas, formándose ferrocianuros en que el *potasio* es substituido por otro *metal,* expresando como sigue el proceso químico del *prusiato amarillo* con el *nitrato neutro de plomo:*

$(CN)^6FeK^4 + 2(NO^3)^2Pb = (CN)^6FePb^2 + 4NO^3K$. *Igualdad química.*

Justifiquemos por el cálculo la exactitud de esa reacción, escribiendo:

$x.(CN)^6FeK^4 + y.(NO^3)^2Pb = z.(CN)^6FePb^2 + u.(NO^3K)$, (I). *Reacción simbólica.*

Como el *cianógeno* del primer miembro entra íntegro en la molécula del ferrocianuro plúmbico producido por la reacción, no debemos separarlo en carbono C y nitrógeno N, y lo mismo ocurre con el radical electronegativo NO^3 del ácido nítrico que se transporta del nitrato de plomo del primer miembro al nitrato de potasio del segundo, con lo que abreviamos, sin cometer error, el número de ecuaciones atómicas a considerar; y así obtenemos:

(1)	$6x = 6z$	ecuación	del	cianógeno	—	CN.
(2)	$x = z$	»	»	hierro	—	*Fe.*
(3)	$4x = u$	»	»	potasio	—	K.
(4)	$2y = u$	»	»	radical	—	NO^3
(5)	$y = 2z$	»	»	plomo	—	*Pb.*

Hay, aparentemente, *cinco ecuaciones* y *cuatro incógnitas;* pero si se simplifica la ecuación (1) del *cianógeno* resulta igual a la (2) del *hierro,* con lo que el sistema se reduce a *cuatro* ecuaciones con *cuatro incógnitas.* La resolución puede efectuarse en términos de x, y, z o u indiferentemente; elegiremos x. De la (2) sale $z = x$, y de la (3) $u = 4x$. Comparando la (3) con la (4) viene $2y = 4x$ o $y = 2x$ (3 y 4). De la (4) sale $u = 2y$, y si llevamos a ella el valor de y dado por la anterior (3 y 4) será $u = 2.2x = 4x$. Tenemos así $x = x$, $y = 2x$, $z = x$, $u = 4x$.

La ecuación (5), por los valores así determinados, se convierte en $2x = 2.x$ que es una identidad, manifestando así la *compatibilidad* e *indeterminación* del sistema. Para obtener la reacción de mínimos coeficientes, haremos $x = 1$, $y = 2$, $z = 1$, $u = 4$, resultando:

$(CN)^6FeK^4 + 2(NO^3)^2Pb = (CN)^6FePb^2 + 4NO^3K$, (II). *Reacción mínima.*

III. *Reacciones químicas que originan sistemas en que el número de ecuaciones es aparentemente igual al de las incógnitas:*

1º Explicar la constitución de la *limonita* [mineral de hierro, $Fe^4O^9H^6$], sabiendo que procede de la deshidratación de cierto número de moléculas del hidrato férrico normal, $Fe^2O^6H^6$.

$x.Fe^2O^6H^6 - y.H^2O = z.Fe^4O^9H^6$, (I) Ecuación simbólica de la *reacción.*

$2x = 4z$ ecuación atómica del hierro — Fe.
$6x - y = 9z$ » » » oxígeno — O.
$6x - 2y = 6z$ » » » hidrógeno — H.

Simplificando las ecuaciones, son las del sistema:

$$A \begin{cases} x = 2z & (1) \\ 6x - y = 9z & (2) \\ 3x - y = 3z & (3) \end{cases}$$

que resolveremos en términos de z, como sigue:

La (1) da la x en términos de $x = 2z$ (1).

De la (2) sale $y = 6x - 9z$, y llevando en cuenta el valor de x sacado de la (I) será $y = 6.2z - 9.z = 12z - 9z = 3z$. (2 y 1).

La substitución de estos valores, en la (3) da $3.2z - 3z = 3z$ [3,(2,1) que es una identidad].

Resulta, por tanto, para $z = 1$, mínimo valor asignable a esta indeterminada: $x = 2.1 = 2$, $y = 3.1 = 3$, $z = 1$, y así el proceso de mineralización vendrá expresado químicamente por la igualdad:

$$2Fe^2O^6H^6 - 3H^2O = Fe^4O^9H^6 \text{ (Limonita).}$$

2º Preparar el *borax* $B^4O^7Na^2$ partiendo de la *boronatrocalcita* $[(B^4O^7)^3NaCa^2 + 18H^2O]$ mineral que se encuentra en las provincias del Norte.

Prescindiendo del agua de cristalización se advierte que el problema consiste en fijar el calcio Ca y substituirlo por el sodio Na en proporción tal que se satisfagan las atomicidades; es decir, de modo que cada átomo de calcio sea reemplazado por dos de sodio. Se ve que se llenan ambas condiciones tomando dos moléculas de carbonato sódico CO^3Na^2.

Al mismo resultado nos conducirán las ecuaciones atómicas del problema formulado simbólicamente así:

$x.\ [(B^4O^7)^3Na^2Ca^2] + y.CO^3Na^2 = z.CO^3Ca + u.B^4O^7Na^2$. (I).

$12x = 4u$ ecuación del *boro* Bo o B
$21x + 3y = 3z + 7u$ » » *oxígeno* — O
$2x + 2y = 2u$ » » *sodio* — Na
$2x = z$ » » *calcio* — Ca

Estas ecuaciones simplificadas son:

$$\begin{aligned} 3x &= u && (1) \\ 21x + 3y &= 3z + 7u && (2) \\ x + y &= u && (3) \\ 2x &= z && (4) \end{aligned}$$

Conviene resolver el sistema en términos de x.

La (1) da $u = 3x$, y la (4) $z = 2x$. De la (3) se saca $y = u - x$ (3') y como $u = 3x$, es $y = 3x - x = 2x$. La (2) debe convertirse en una identidad por los valores hallados de y, z, u. En efecto, $21x + 3.2x = 3.2x + 7.3x$ (2') lo que prueba la compatibilidad del sistema y su indeterminación.

El mínimo valor entero atribuible a x es $x = 1$, con lo que resulta:

$x = 1$, $y = 2$, $z = 2$, $u = 3$. Obteniéndose la *reacción mínima:*

$$(B^4O^7)^3Na^2Ca^2 + 2CO^3Na^2 = 2CO^3Ca + 3B^4O^7Na^2 \quad (II).$$

El examen de la ecuación (2) que hubiera podido escribirse:

$21x + 3y - 3z = 7u$ nos hubiera llevado a la consecuencia de que u es múltiplo de 3, resultado que también se infiere de la (1); y como z debe ser par según la (4), este análisis nos habría llevado fácilmente a los coeficientes mínimos de la igualdad química buscada.

3º Un modo de obtener el ácido parasilícico $Si^3O^8H^4$ consiste en descomponer por un ácido, el ClH, p. ej., una disolución concentrada de vidrio soluble SiO^4K^4. Se forma agua H^2O y cloruro potásico ClK. Será la ecuación simbólica del proceso químico:

$$x.SiO^4K^4 + y.HCl = z.KCl + u.H^2O + v.Si^3O^8H^4 \quad (I).$$

(1)	$x = 3v$	ecuación	del	silicio	— Si
(2)	$4x = u + 8v$	»	»	oxígeno	— O
(3)	$4x = z$	»	»	potasio	— K
(4)	$y = 2u + 4v$	»	»	hidrógeno	— H
(5)	$y = z$	»	»	cloro	— Cl

Eliminando por substitución podemos poner $3v$ en vez de x de la (1) en (2) y (3) y se tendrá:

$$\begin{array}{lll} 4.3v = u + 8v & (2') \text{ o } & 12v - 8v = 4v = u \\ 4.3v = z & (3') & 12v = z \\ y = 2u + 4v & (4\ ) & y = 2u + 4v \\ y = z & (5\ ) & y = z. \end{array}$$

Si expresamos las incógnitas en términos de v continuaremos así. De la (5) llevando en consideración la (3) y la (1) se infiere sucesivamente $y = z = 4x = 4.3v = 12v$. Este valor de y, llevado a la *4*, da $12v = 2u + 4v$; $2u = 12v - 4v = 8v$; $u = 4v$. Tenemos así expresadas las incógnitas en términos de v, pues que resultó:

$$x = 3v,\ y = 12v,\ z = 12v,\ u = 4v, \text{ y para } v = 1, \text{ viene:}$$

$$x = 3,\ y = 12,\ z = 12,\ u = 4.$$

La ecuación simbólica se transforma en la igualdad química:

$$3SiO^4K^4 + 12HCl = 12KCl + 4H^2O + Si^3O^8H^4.$$

4º Mientras unos autores indican que puede prepararse el *óxido de carbono* — CO — tratando *una parte* de ferrocianuro potásico $Fe(CN)^6K^4$ por *tres* de ácido sulfúrico concentrado SO^4H^2, otros recomiendan que se tomen de *cinco* a *seis* partes de ácido fuerte para *una* de ferrocianuro. En el primer caso se forman sulfatos neutros de hierro, de potasio y de amonio, desprendiéndose el *óxido de carbono*. Como en el segundo caso hay un exceso de ácido, suponemos (discurriendo por analogía con lo que ocurre cuando se trata el salitre de la India, o mejor el de Chile, por el ácido sulfúrico en exceso con objeto de preparar el ácido nítrico), que deben formarse sulfatos ácidos de amonio y de potasio. En tal virtud, la ecuación simbólica de la reacción sería:

$x.Fe[CN]^6K^4 + y.SO^4H^2 + z.H^2O = u.SO^4Fe + v.SO^4[NH^4,H] + w.SO^4KH + t.CO$ (I), que origina las siguientes ecuaciones atómicas:

(1) $x = u$	ecuación	del	hierro	— **Fe.**
(2) $6x = t$	»	»	carbono	— C.
(3) $6x = v$	»	»	nitrógeno	— N.
(4) $4x = w$	»	»	potasio	— K.
(5) $y = u + v + w$	»	»	azufre	— S.
(6) $4y + z = 4u + 4v + 4w + t$	»	»	oxígeno	— O.
(7) $2y + 2z = 5v + w$	»	»	hidrógeno	— H.

La resolución de este sistema de *siete ecuaciones* con *siete incógnitas* es muy fácil; pues se advierte que las indeterminadas u, t, v, w, están ya expresadas por la sola incógnita x, no restando más que indicar en términos de la misma (x) la y y la z.

La ecuación (5) da $y = \underset{(1)}{u} + \underset{(3)}{v} + \underset{(4)}{w} = x + 6x + 4x = 11x$.

De la 7 deducimos z; $2z = 5v + w - 2y = 5.6x + 4x - 2.11x = 34x - 22x = 12x$ o bien $z = 6x$. La ecuación (6) debe verificarse por sí misma.

En efecto, poniendo en vez de las incógnitas que en ella entran, sus respectivos valores en función de x, resulta: $4.11x + 6x = 4.x + 4.6x + 4.4x + 6x$; es decir, $50x = 50x$, que es una *ecuación idéntica*.

Tiénese, por tanto, $x = x$, $y = 11x$, $z = 6x$, $u = x$, $v = 6x$, $w = 4x$, $t = 6x$.

Como deben ser enteros los valores de las incógnitas, quedará verificado el sistema dando a x cualquier valor entero; pero el mínimo asignable es $x = 1$, con lo que las indeterminadas son: $x = 1$, $y = 11$, $z = 6$, $u = 1$, $v = 6$, $w = 4$, $t = 6$ y así el proceso químico *mínimo* se formulará:

$$Fe[CN]^6K^4 + 11.SO^4H^2 + 6H^2O = SO^4Fe + 6.SO^4(NH^4,H) + 4.SO^4KH + 6.CO \quad (II).$$

IV. *Reacciones químicas que dan origen a sistemas en que el número de las ecuaciones es inferior en una unidad al de las incógnitas,* o sea a *sistemas propiamente indeterminados.*

1º Estudiando la acción del *calor* sobre el *bicromato potásico* — $Cr^2O^7K^2$, se observa que hay formación de cromato CrO^4K^2, óxido de cromo Cr^2O^3, y desprendimiento de oxígeno — O.

$x.Cr^2O^7K^2 +$ calor $(\theta) = y.\ CrO^4K^2 + z.\ Cr^2O^3 + u.O^2$ (I).

Reacción simbólica, que origina estas ecuaciones atónicas:

(1)	$2x = y + 2z$	ecuación del cromo	— Cr.
(2)	$7x = 4y + 3z + 2u$	» » oxígeno	— O.
(3)	$2x = 2y$	» » potasio	— K.

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

Las expresamos en términos de y. De la (3) simplificada sale $x = y$ (3). La (1) por substitución es (1'), $2.y = y + 2z$, $2z = y$, $z = \frac{y}{2}$ (3,1). Estos valores de x y z llevados a la (2) dan: $7.y = 4y + 3.\ \frac{y}{2} + 2u$, o simplificando y trasponiendo, $3y - \frac{3}{2}.y = 2u$; $6y - 3y = 4u$; $3y = 4u$; $u = \frac{3}{4}.y$.

Debiendo ser las incógnitas enteras y positivas y dependiendo sus valores de los que atribuyamos a y, ésta, que para llenar aquellas condiciones ha de recibir valores múltiplos de 4, tendrá a este mismo número 4 por mínimo valor asignable. Y en tal virtud serán los coeficientes mínimos de la reacción química:

$$x = y = 4,\ y = 4,\ z = \frac{y}{2} = \frac{4}{2} = 2,\ u = \frac{3}{4}.y = \frac{3}{4}.\ 4 = 3,$$

luego: $4Cr^2O^7K^2 +$ calor $(\theta) = 4CrO^4K^2 + 2Cr^2O^3 + 3.O^2$ (II). *Igualdad química.*

Aunque esta igualdad es simplificable a causa de que los tres primeros coeficientes contienen el factor 2 y el último término equivalente a 6.O o sea a 3.O simplificado, no podemos suprimir el divisor 2, porque se faltaría a las previsiones de la teoría; pues que 3.O no serían 3 moléculas, sino molécula y media, ya que la molécula de oxígeno es O^2.

2º *Preparación del selenio.* — Se obtiene descomponiendo por una corriente de anhidrido sulfuroso SO^2 el ácido selenioso disuelto $SeO^3H^2 + aq$.

Hay formación de ácido sulfúrico — SO^4H^2.

$x.SeO^3H^2 + y.H^2O + z.SO^2 = u.SO^4H^2 + v.Se^2$. (I) *Reacción simbólica.*

$x = 2v$	ecuación del selenio	— Se.
$3x + y + 2z = 4u$	» » oxígeno	— O.
$2x + 2y = 2u$	» » hidrógeno	— H.
$z = u$	» » azufre	— S.

El sistema simplificado es:

$$\begin{aligned} x &= 2v && (1)\\ 3x + y + 2z &= 4u && (2)\\ x + y &= u && (3)\\ z &= u && (4) \end{aligned}$$

Vamos a expresar las incógnitas en función de u. Reparemos en que la ecuación (2) puede escribirse $2x + (x + y) + 2z = 4u$ (2′). El término del paréntesis puede substituirse por el segundo miembro de la (3), y si duplicamos la (4) da $2z = 2u$ (4).2 substituyendo en la misma (2′), $2z$ por su igual $2u$, la (2′) se convierte en $2x + u + 2u = 4u$ o $2x = 4u - u - 2u = u$, de donde $x = \frac{u}{2}$. La (1) da $v = \frac{x}{2}$ y llevando a esta el valor de x que acabamos de hallar, será $v = \frac{\frac{u}{2}}{2} = \frac{u}{4}$. La (4) es $z = u$, y de la (3) sacamos $y = u - x = u - \frac{u}{2} = \frac{u}{2}$. Se tiene por tanto $x = \frac{u}{2}$, $y = \frac{u}{2}$, $z = u$, $u = u$, $v = \frac{u}{4}$.

Para que puedan ser enteros los valores de x, y, v es necesario que u sea múltiplo de 4. Lo será si le asignamos el mismo valor 4; con lo que

$$x = \frac{u}{2} = \frac{4}{2} = 2,\ y = \frac{u}{2} = 2,\ z = u = 4,\ u = 4,\ v = \frac{u}{4} = \frac{4}{4} = 1.$$

La reacción mínima será

$2SeO^3H^2 + 2H^2O + 4SO^2 = 4SO^4H^2 + Se^2$. *Igualdad química.*

Se ve que esta igualdad puede dividirse por 2, quedando entonces,

$$SeO^3H^2 + H^2O + 2SO^2 = 2SO^4H^2 + Se$$

pero se faltaría a las prescripciones teóricas, que piden que la molécula libre conste de dos átomos o volúmenes y Se no contendría más que uno.

3º El peróxido de cloro — Cl^2O^4 — se prepara por la acción del ácido sulfúrico sobre el clorato de potasio. Se produce, además: ClO^4K, SO^4KH y H^2O.

$$x.ClO^3K + y.SO^4H^2 = z.ClO^4K + u.SO^4HK + v.H^2O + w.Cl^2O^4,\ \text{(I)}.\ \textit{Reacción simbólica.}$$

(1) $x = z + 2w$	ecuación del cloro	— Cl.
(2) $3x + 4y = 4z + 4u + v + 4w$	» » oxígeno	— O.
(3) $x = z + u$	» » potasio	— K.
(4) $y = u$	» » azufre	— S.
(5) $2y = u + 2v$	» » hidrógeno	— H.

Cómo en este sistema u entra en cuatro ecuaciones conviene expresar las incógnitas en función de u.

Así, comparando la (1) con la (3) sacamos $u = 2w$, o $w = \frac{u}{2}$ (1,3); la (4) da $y = u$, y este valor de y llevado a la (5) produce $u = 2v$, o $v = \frac{u}{2}$, (4,5). Substituyendo en la (2) los valores de y, v, y w en términos de u, se obtiene: $3x + 4u = 4z + 4u + \frac{u}{2} + 2u$; $3x = 4z + \frac{5}{2}u$ (2') y si a ésta llevamos el valor de x dado por la (3) resulta: $3z + 3u = 4z + \frac{5}{2}u$ (2',3) de la que se deduce, $4z - 3z = 3u - \frac{5}{2}u$, $z = \frac{u}{2}$. El valor de x se obtiene ahora de la (1) o de la (3), pues ésta se convierte en $x = \frac{u}{2} + u = \frac{3}{2}u$. (2',3, 3).

Tenemos, pues, $x = \frac{3}{2}u, y = u, z = \frac{u}{2}, v = \frac{u}{2}, w = \frac{u}{2}$, y poniendo $u = 2$, para que resulten enteros los valores de las incógnitas, viene:

$$x = 3, y = 2, z = 1, u = 2, v = 1, w = 1$$

y la igualdad química será:

$$3ClO^3K + 2.SO^4H^2 = ClO^4K + 2SO^4HK + H^2O + Cl^2O^4. \quad (II)$$

4º *Obtención del anhidrido cloroso.*—Cl^2O^3—Se hace actuar el ácido nítrico y el agua sobre una mezcla de clorato de potasio y anhidrido arsenioso; éste puede reemplazarse por el azúcar de caña. Estos cuerpos funcionan como reductores. Se forma, además, arseniato monopotásico AsO^4KH^2 y ácido nítrico NO^3H, [Wilde, pág. 260].

$$x.As^2O^3 + y.ClO^3K + z.H^2O + u.NO^3H = v.AsO^4KH^2 + w.NO^3H + t.Cl^2O^3. \quad \text{(I) } \textit{Reacción simbólica.}$$

(1) $2x = v$	ecuación del arsénico	— As.
(2) $3x + 3y + z + 3u = 4v + 3w + 3t$	» » oxígeno	— O.
(3) $y = 2t$	» » cloro	— Cl.
(4) $y = v$	» » potasio	— K.
(5) $2z + u = 2v + w$	» » hidrógeno	— H.
(6) $u = w$	» » nitrógeno	— N.

Expresaremos las incógnitas en función de v.

De la (1) sale $x = \frac{v}{2}$. La (3) es $y = v$. Comparando (3) y (4) resulta $v = 2t$, $t = \frac{v}{2}$. Ahora la (2), llevando en cuenta estos resultados y la (6), da $3.\frac{v}{2} + 3.v + z + 3.w = 4v + 3w + 3.\frac{v}{2}$; $z = v$. $u = w$, siendo completamente indeterminadas e iguales, pueden recibir cualquier valor. Se tiene, pues: $x = \frac{v}{2}$, $y = v$, $z = v$, $u = w$ $= v$, p. ej., $v = v$, $w = u = v$, p. ej., $t = \frac{v}{2}$.

Para que sean enteros los valores de x y de t, únicos que tienen aquí forma fraccionaria, basta que se haga $v = 2$. Y así resulta:

$$x = \frac{v}{2} = 1, y = v = 2, z = v = 2, u = v = 2, v = 2,$$

$$w = v = 2, t = \frac{v}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

$$As^2O^3 + 2ClO^3K + 2H^2O + 2AzO^3H = 2AsO^4KH^2 + 2AzO^3H + Cl^2O^3 \quad (II).$$ *Igualdad química*

Algunas consideraciones sobre análisis indeterminado de primer grado para la mejor inteligencia de la parte del problema general que resta dilucidar.

Empecemos por recordar algunas proposiciones de aquella teoría. 1ª Una ecuación de primer grado con dos incógnitas admite infinitas soluciones, en general, pero se limita su número si se somete a éstas a la condición de ser enteras, positivas o divisibles por un cierto número.

Así, p. ej., la ecuación $5x + 3y = 64$ puede satisfacerse de muchos modos. Si despejamos la y viene: $y = \frac{64 - 5x}{3}$ (a)

Atribuyendo ahora a x valores arbitrarios, enteros, fraccionarios o irracionales, positivos o negativos, obtendríamos otros tantos para y; mas si conviniera que x recibiera sólo valores enteros y positivos, podríamos atribuirle los sucesivos de la serie natural de los números a comenzar por *cero*, y obtendríamos así los pares de valores de x e y que indica el siguiente cuadro:

Para $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14...$

resulta: $y = \frac{64}{3}, \frac{59}{3}, \frac{54}{3}, \frac{49}{3}, \frac{44}{3}, \frac{39}{3}, \frac{34}{3}, \frac{29}{3}, \frac{24}{3},$

$$\frac{19}{3}, \frac{14}{3}, \frac{9}{3}, \frac{4}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{6}{3}...$$

$$\text{o} \qquad y = 21\frac{1}{3},\ 19\frac{2}{3},\ \frac{18}{},\ 16\frac{1}{3},\ 14\frac{2}{3},\ \frac{13}{},\ 11\frac{1}{3},\ 9\frac{2}{3},\ \frac{8}{},$$

$$6\frac{1}{3},\ 4\frac{2}{3},\ \frac{3}{},\ 1\frac{1}{3},\ -\frac{1}{3},\ -\frac{2}{3}\ldots$$

donde se vé que para valores enteros y positivos de x, resultan para y valores que, unos son fraccionarios, positivos o negativos, y otros enteros, positivos o negativos. Si se pidiera que la ecuación (a) satisficiera a la condición de que los valores de x e y fueran enteros y positivos, tan sólo los valores 2 y 18, 8 y 8, 11 y 3 para x e y respectivamente, corresponderían a lo pedido. Si además se quisiera que los valores de las incógnitas fueran *pares*, habría que desechar la solución 11, 3. Si se pidiera que ambas incógnitas fueran múltiples de 4, no se satisfaría tal condición más que por la solución 8, 8; y tampoco habría más que las raíces 11, 3 si se deseara que las incógnitas quedaran expresadas por dos números primos absolutos. Y no habría solución posible si sometiéramos las incógnitas a la condición de ser ambas divisibles por 5, p. ej.

Aunque la ecuación de primer grado con dos incógnitas es susceptible de un número ilimitado de soluciones en general, los valores de una de aquellas dependen de los arbitrarios que hayamos dado a la otra, tomada como *variable independiente*. Así, p. ej., si en la ecuación (a) atribuimos a x los valores sucesivos de la serie numérica natural, los de y siguen la ley de la progresión aritmética decreciente $\frac{64}{3}, \frac{59}{3}, \frac{54}{3}, \frac{49}{3}\ldots$ resultando ser éstos *funciones* de los atribuídas a x. Esa ley de dependencia está esplícitamente manifiesta en la relación $y = \frac{64 - 5x}{3}$.

2ª Para que una ecuación de primer grado con dos o más incógnitas se verifique por valores enteros de éstas, es necesario que el máximo común divisor de los coeficientes divida a la cantidad constante.

En efecto, sea la ecuación general de primer grado con varias incógnitas

$$ax + by + cz + \ldots = k \qquad (1)$$

en la que suponemos ser enteros los coeficientes, $a, b, c\ldots$ y término independiente k. Si aquellos tienen un divisor común D, y $x, y, z,\ldots$ han de tomar valores enteros, es necesario que $\frac{k}{D}$ sea entero también. Pues si no lo fuera se seguiría el absurdo de que siendo el primer miembro divisible por D, y por tanto entero, el segundo sería fraccionario.

En cuanto a la ecuación propuesta tampoco podría tener soluciones enteras, pues que si las hubiera harían múltiplo de D al primer miembro, mientras que k no lo sería; luego todo divisor común de los coeficientes, tiene que serlo de la cantidad constante.

Infiérese de ésto que, antes de investigar las fórmulas que dan las soluciones enteras y positivas de una ecuación indeterminada con dos o más incógnitas, debe simplificársela cuanto sea posible.

3ª Para que una ecuación de primer grado y de coeficientes positivos con dos o más incógnitas tenga soluciones enteras y positivas, la suma de los coeficientes debe ser menor que el término independiente.

Esta proposición es evidente, pues solo puede caer en defecto en el caso rarísimo en que cada incógnita fuera igual a la unidad, circunstancia en que la cantidad constante sería igual a la suma de los coeficientes.

4ª El análisis ha descubierto varios métodos para hallar una solución entera de la ecuación general de primer grado con dos incógnitas $ax + by = k$, que puede asumir las siguientes formas:

$$ax + by = k \ (1); \ ax - by = k \ (2); \ -ax + by = k \ (3); \ -ax - by = k \ (4).$$

Las formas (3) y (4) en que a es negativo, pueden evitarse, puesto que multiplicando la ecuación por (-1), se obtendría $ax - by = -k$ (3′); $ax + by = -k$ (4′); que serían las formas (2) o (1) anteriores, pudiendo ser k positivo o negativo. Por tanto, podemos suponer a siempre positivo. Se sobreentiende que a, b, k son números enteros y primos relativos o entre sí.

Uno de los procedimientos consiste en el desarrollo de $\frac{a}{b}$ o de $\frac{b}{a}$ en fracción continua y en la formación de las fracciones *convergentes* o *reducidas*, aplicando después un teorema de dicha teoría; pero como los coeficientes de las ecuaciones atómicas, y en particular los de la ecuación final del sistema son números pequeños, más bien se emplean procedimientos especiales que permiten hallar la primera solución con gran sencillez por lo común.

Otro, más sencillo, aunque en general menos aplicable a las ecuaciones químicas, estriba en despejar la incógnita de menor coeficiente e ir asignando valores crecientes a la otra hasta que resulte una división exacta.

P. ej. si a es menor que b pondremos $x = \frac{k - by}{a}$; dando a y los valores sucesivos $o, 1, 2 \ldots a - 1$, hemos de llegar sucesivamente a un valor entero de x; porque debiendo ser diferentes los residuos originados y menores que a, uno de ellos tendrá que ser cero.

Si pues un valor β de y fuese tal que estando comprendido entre 0 y $a - 1$ sin excluir a estos límites, hiciera a x entero, es decir, si se tuviere $x = \frac{k - b\beta}{a} = \alpha$, quedaría satisfecha la ecuación para los valores enteros $x = \alpha$, $y = \beta$, de modo que se verificaría $a\alpha + b\beta = k$.

Podemos observar que en el caso de que uno de los coeficientes a o b fuese la unidad, p. ej. $x + by = k$, se obtendría una primera solución poniendo $y = 0$, $x = k$.

5ª Cuando una ecuación de primer grado con dos incógnitas tiene *una* solución en números enteros, admite un número indeterminado de las mismas Sea la ecuación de coeficientes enteros y primos relativos $ax \pm by = k$ (1).

Si $x = \alpha, y = \beta$ es una solución entera, se tendrá

$$a\alpha \pm b\beta = k \quad (2).$$

Restando ordenadamente ambas ecuaciones, de la (1) la (2) sale:

$$a(x - \alpha) \pm b(y - \beta) = 0, \; x - \alpha = \frac{\mp b(y - \beta)}{a} \quad (3).$$

Debiendo ser entero el primer miembro, ha de serlo también el segundo, para lo que es preciso que b o $(y - \beta)$ sea divisible por a; pero b no puede serlo, puesto que b y a son primos entre sí, luego es necesario que $\frac{y-\beta}{a}$ sea entero, es decir $\frac{y-\beta}{a} = t$, siendo t una indeterminada que recibe valores enteros. De esta expresión deducimos:

$y - \beta = at$, $y = \beta + at$. Ahora, la (3) se convierte en $x - \alpha = \mp bt$, de donde $x = \alpha \mp bt$. Los valores generales serán, pues:

$$x = \alpha \mp bt, y = \beta + at, \text{ para la ecuación } ax \pm by = k.$$

La naturaleza de los problemas que suscitan las ecuaciones químicas exige que las incógnitas, a más de enteras, sean positivas. He aquí ahora cómo se establece esa condición última, cuando las ecuaciones asumen las formas $ax + by = k$ (1) $ax - by = k$ (2).

Los valores generales de las incógnitas para la primera forma son: $x = \alpha - bt$, $y = \beta + at$ en que todas las cantidades son enteras.

Se expresará que x e y son positivas, escribiendo,

$$x > 0, \qquad \alpha - bt > 0, \quad y > 0, \quad \beta + at > 0$$

de las cuales deducimos:

$$\alpha > bt, \qquad t < \frac{\alpha}{b}, \qquad at > -\beta; \; t > -\frac{\beta}{a}.$$

Si hay números enteros comprendidos entre $-\frac{\beta}{a}$ y $\frac{\alpha}{b}$, que los habrá si k es positiva, el número de soluciones enteras es igual al cociente entero de $\frac{k}{ab}$ por exceso o defecto.

Los valores generales para la segunda forma, son:

$x = \alpha + bt$, $y = \beta + at$; para $x > 0$ o $\alpha + bt > 0$, $t > -\frac{\alpha}{b}$; para $y > 0$ o $\beta + at > 0$, $t > -\frac{\beta}{a}$. Asignando a t valores mayores que el más pequeño en valor absoluto de los cocientes

$-\frac{\alpha}{b}$ ó $-\frac{\beta}{a}$ tendremos cuantas soluciones en números enteros y positivos se quieran.

De este análisis surge esta regla práctica: *La ecuación final de un sistema de ecuaciones químicas* debe disponerse de modo que su *primer miembro exprese* una diferencia y que el *segundo sea o una cantidad independiente positiva*, o *una función de variables esencialmente positivas,* pues que así habrá la seguridad de que el sistema tendrá soluciones enteras y positivas. La última condición no es absolutamente indispensable.

Todo lo hasta aquí expuesto es aplicable a los *sistemas propiamente indeterminados,* siempre que nos cuidemos de simplificar las ecuaciones todo lo que sea posible, de eliminar las incógnitas cuyos coeficientes sean primos entre sí, y de hacer lo propio, si a ello hubiere lugar, con la ecuación final que no tendrá más que dos incógnitas.

Los sistemas *más que indeterminados* ofrecen mayores dificultades, pero les es aplicable también esta doctrina. Un análisis en abstracto de ellos sería largo y dificultoso; pero los varios casos que trataremos circunstanciadamente bastarán para comprender su resolución que, por fortuna, para los casos que ofrecen las ecuaciones químicas, no presentan tan extremada complejidad.

V. *Reacciones químicas que dan origen a sistemas en que el número de ecuaciones es inferior en dos o más unidades al de las incógnitas (sistemas llamados más que indeterminados).*

A. *El número de incógnitas excede en dos al de las ecuaciones.*

1º El doctor Miero, al tratar de los sulfuros, dice que en la tostación de algunos, como el de plomo, no se desulfura simplemente el metal, sino que ocurren reacciones más o menos complicadas. He aquí la que asigna a la galena:

$$4.PbS + 7.O^2 = 2PbO + 2SO^4Pb + 2SO^2 \quad (1).$$

Comprobemos su exactitud con las ecuaciones atómicas:

$x.PbS + y.O^2 = z.PbO + u.SO^4Pb + v.SO^2$ (I). *Reacción simbólica.*

$x = z + u$ ecuación del plomo Pb.
$x = u = v$ » » azufre S.
$2y = z + 4u + 2v$ » » oxígeno O.

$$A\begin{cases} x - z - u = 0 & (1) \\ x - u - v = 0 & (2) \\ 2y - z - 4u - 2v = 0 & (3) \end{cases}$$

Eliminamos la x entre (1) y (2) y sale: $z - v = o$. El nuevo sistema equivalente es B:

$$B\begin{cases} x - z - u = 0 \quad (1) \\ B'\begin{cases} 2y - z - 4u - 2v = 0 & (1) \\ z - v = 0 & (2) \end{cases} \end{cases}$$

En el sistema reducido B' eliminamos la z.

$2y - 4u - 3v = 0$. *Ecuación final.*

La escribiremos así: $2y - 4u = 3v$ (a).

v debe ser par; pondremos $v = 2v'$, y la (a) será $2y - 4u = 3.2v'$ o simplificando $y - 2u = 3v'$ (b), ecuación que quedará satisfecha, poniendo $y = 5v'$, $u = v'$, con lo que los valores generales serán: $y = 5v' + 2m$, $u = v' + m$. La ecuación (2) de B' da $z = v = 2v'$. De la (1) de B, sale: $x = z + u = 2v' + (v' + m) = 3v' + m$. Por tanto, están las incógnitas expresadas en función de v' y de la indeterminada m.

$x = 3v' + m$, $y = 5v' + 2m$, $z = 2v'$, $u = v' + m$, $v = 2v'$.

Asignando a v' el valor 1 y a m el valor cero (0), las incógnitas son:

$x = 3$, $y = 5$, $z = 2$, $u = 1$, $v = 2$. Y la reacción de coeficientes mínimos es: $3PbS + 5.O^2 = 2PbO + SO^4Pb + 2SO^2$ (2). Si queremos justificar la reacción que apunta el doctor Miero, pongamos además de $v' = 1$, $m = 1$, vendrá: $x = 3 + 1 = 4$, $y = 5 + 2 = 7$, $z = 2$, $u = 1 + 1 = 2$, $v = 2.1 = 2$, y resultará $4PbS + 7.O^2 = 2PbO + 2SO^4Pb + 2SO^2$ (3).

Si queremos disminuir la cantidad de sulfato de plomo, pongamos:

$v' = 3$, $m = -2$, y vendrá: $x = 3.3 - 2 = 7$, $y = 5.3 - 2.2 = 11$, $z = 2.3 = 6$, $u = 3 - 2 = 1$, $v = 2.3 = 6$, resultando:

$$7PbS + 11.O^2 = 6PbO + SO^4Pb + 6SO^2 \quad (4).$$

Para que desaparezca el sulfato, pongamos $v' = 3$, $m = -3$, y resultará:

$$6PbS + 9.O^2 = 6PbO + 0.SO^4Pb + 6SO^2 = 6PbO + 6SO^2 \quad (5).$$

En la que vemos que todo el *plomo* ha pasado al estado de *óxido*.

2º Dice Joannis, al hablar de la preparación del ácido clórico, que sólo ha podido obtenérsele hidratado, que para concentrarlo se le evapora en el vacío, y que más allá de cierta concentración que corresponde a la fórmula $ClO^3H + 7H^2O$, el ácido se descompone poco a poco dando ácido perclórico ClO^4H —:

$$8ClO^3H = 4ClO^4H + 2Cl^2 + 3O^2 + 2H^2O.$$

Pocas líneas más adelante añade que experimenta igual descomposición por el calor — pág. 114.

Comprobemos esta fórmula con las ecuaciones atómicas y examinemos sus resultancias que parecen cosa de *brujería* (química).

$x.ClO^3H = y.ClO^4H + z.Cl^2 + u.O^2 + v.H^2O$, (I). *Ecuación simbólica.*

$x = y + 2z$	ecuación del cloro	— Cl.
$3x = 4y + 2u + v$	» » oxígeno	— O.
$x = y + 2v$	» » hidrógeno	— H.

$$A \left\{ \begin{array}{llll} x - y - 2z & & = 0 & (1). \\ 3x - 4y & - 2u - v & = 0 & (2). \\ x - y & - 2v & = 0 & (3). \end{array} \right.$$

Eliminemos la v entre (2) y (3).

$$\begin{array}{ll} 6x - 8y - 4u - 2v = 0 & (2). \\ x - y \quad - 2v = 0 & (3). \\ \hline 5x - 7y - 4u \quad = 0 & \end{array}$$

Formaremos el nuevo sistema equivalente B, escribiendo:

$$B \left\{ \begin{array}{l} \quad x - y - 2v \quad = 0 \quad (1) \\ \hline B' \left\{ \begin{array}{ll} x - y - 2z \quad = 0 & (1) \\ 5x - 7y \quad - 4u = 0 & (2) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Eliminemos en el sistema reducido B' la x.

$$\begin{array}{ll} 5x - 5y - 10z \quad = 0 & (1).5 \\ 5x - 7y \quad - 4u = 0 & (2) \\ \hline 2y - 10z + 4u = 0 & (r) \end{array}$$

Esa ecuación resultante (r) equivale a

$y - 5z + 2u = 0$ ecuac. final

$y + 2u = 5z$ (a). Esta ecuación se satisface por $y = 3z$, $u = z$, con lo que los valores generales serán: $y = 3z - 2m$, $u = z + m$. De la (1) de B' sale x.

$x = y + 2z = (3z - 2m) + 2z = 5z - 2m$. (1) de B da v; $2v = x - y$, o sea:

$2v = (5z - 2m) - (3z - 2m) = 5z - 3z - 2m + 2m = 2z$, por tanto $v = z$.

$x = 5z - 2m$; $y = 3z - 2m$; $z = z$, $u = z + m$; $v = z$.

Los mínimos valores asignables a z y m para que las incógnitas queden expresadas por números enteros y positivos son $z = 1$, $m = 0$. De modo que la que hemos llamado, para abreviar, reacción mínima, será:

$5\,ClO^3H = 3ClO^4H + Cl^2 + O^2 + H^2O$, (II). ***Igualdad química mínima.*** — Para obtener la del autor, pongamos $z = 2$, $m = 1$;

$x = 5.2 - 2.1 = 8$, $y = 3.2 - 2.1 = 4$, $z = 2$, $u = 2 + 1 = 3$, $v = 2$.

$8ClO^3H = 4ClO^4H + 2Cl^2 + 3O^2 + 2H^2O$. (*Igualdad* de Joannis).

En general, para obtener valores positivos para las incógnitas, deben llenarse las condiciones siguientes:

$x > 0$, implica que $5z - 2m > 0$, $-2m > -5z$; $2m < 5z$, $m < \frac{5z}{2}$.

$y > 0$ » » $3z - 2m > 0$, $-2m > -3z$; $2m < 3z$, $m < \frac{3z}{2}$.

$z > 0$ » » z debe ser positiva

$u > 0$ » » $z + m > 0$; $m > -z$

$v > 0$, como $v = z$ basta que v sea positiva, o que lo sea z.

m, pues debe estar comprendida entre $-z$ y $\frac{3z}{2}$. Asignemos a *z* p. ej. el valor 4; *m* debe ser mayor que -4 y menor que $\frac{3.4}{2} = 6$. puede ser, por tanto, $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5$.

Había para ese valor 4 de *z* — *nueve* modos de formular la reacción.

Supongamos, ahora, que a *z* se le asigne el valor 3, y a *m* el valor límite -3. Veamos los valores que asumirían las incógnitas $x = 5.3 - 2(-3) = 21$, $y = 3.3 - 2(-3) = 15$, $z = 3$, $u = 3 - 3 = 0$, $v = 3$. La reacción sería: $21ClO^3H = 15ClO^4H + 3Cl^2 + 0.O^2 + 3\,H^2O$. (II) Desaparece el oxígeno.

Parece, pues, que si se descomponen 21 moléculas de ClO^3H por la acción del calor, deba producirse ácido clórico y cloro más agua, sin oxígeno.

Es claro que esa reacción podría formularse con coeficientes más sencillos, pues que todos son múltiplos de 3. De este modo:

$$7ClO^3H = 5ClO^4H + Cl^2 + 0.O^2 + H^2O.$$

Si en las fórmulas que dan los valores de las incógnitas ponemos $z = 0$, y $m = -1$, obtendremos:

$$x = -2(-1) = 2,\ y = -2(-1) = 2,\ z = 0,\ u = -1,\ v = z = 0.$$

De modo que la reacción sería:

$$2ClO^3H = 2ClO^4H + 0.Cl^2 - O^2 + 0.H^2O,$$

y como aritméticamente es:

$2ClO^3H + O^2 = 2ClO^4H$ (III). La fórmula indicaría, que si se hace actuar el oxígeno sobre el ácido clórico, en las proporciones de 1 a 1, es decir, en igual número de moléculas, se obtiene *ácido clórico, sin cloro, sin oxígeno y sin agua libres*. No hemos visto en las obras consultadas nada que compruebe esa reacción, pero en cambio la tenemos bien verificada en la descomposición de los cloratos alcalinos. En efecto, cuando tratamos de preparar el oxígeno, calentando el clorato potásico, las primeras porciones de oxígeno puesto en libertad oxidan el *clorato,* haciéndole pasar a *perclorato*. ¿No podría ocurrirle lo mismo al ácido clórico, ya que el ácido perclórico es un cuerpo mucho más estable?

Pongamos nuevamente $z = 2$ y $m = 3$ en las citadas expresiones de las incógnitas $x = 5.2 - 2.3 = 4$, $y = 3.2 - 2.3 = 0$, $z = 2$, $u = 2 + 3$, $v = 2$. La reacción daría:

$$4ClO^3H = 0.ClO^4H + 2Cl^2 + 5.O^2 + 2H^2 \quad \text{(IV)}.$$

Si invertimos esa fórmula, tendremos:

$$2Cl^2 + 5.O^2 + 2H^2O = 4ClO^3H \quad \text{(IV')}.$$

Indica ella el modo de formarse el ácido clórico, por sus elementos más el agua.

Falta añadir que absorbe 12 calorías por molécula — $4.12^c,5$ para tener formulada esa propiedad de que habla Joannis, página 144, número 76.

¿No parece todo esto verdadera *taumaturgia?* Desde luego prueba ello que varias propiedades químicas pueden deducirse de las ecuaciones atómicas por un procedimiento puramente matemático, lo que sería un paso más para llevar la química a la categoría de *ciencia racional.*

3º Un procedimiento para la obtención de los *nitritos* se cimenta en la acción del oxígeno sobre el bióxido de nitrógeno NO en presencia de un álcali. El doctor Miero, en la página 190 del tomo I, la formula así:

$$2NO + O^2 + 2KOH = KNO^3 + NO^2K + H^2O.$$

Busquemos esa reacción u otra equivalente, con las ecuaciones atómicas $x.NO + y.O^2 + z.KOH = u.NO^3K + v.NO^2K + t.H^2O.$ (I) *Reacción simbólica.*

$$\begin{array}{lll}
x = u + v & \text{ecuación del} & \text{nitrógeno — N.} \\
x + 2y + z = 3u + 2v + t & \text{»} \quad \text{»} & \text{oxígeno — O.} \\
z = u + v & \text{»} \quad \text{»} & \text{potasio — K.} \\
z = 2t & \text{»} \quad \text{»} & \text{hidrógeno — H.}
\end{array}$$

$$A \left\{ \begin{array}{llll}
x & - u - v & = 0 & (1). \\
x + 2y + z & - 3u - 2v - t & = 0 & (2). \\
z & - u - v & = 0 & (3). \\
z & - 2t & = 0 & (4).
\end{array} \right.$$

Eliminamos la t entre (2) y (4) del sistema A, para lo cual multiplicamos por 2 la (2) y le restamos la (4):

$$\begin{array}{lrl}
& 2x + 4y + 2z - 6u - 4v - 2t = 0 & (2).2. \\
& z \qquad\qquad - 2t = 0 & (4) \\
\hline
\text{Ecuación resultante...} & 2x + 4y + z - 6u - 4v \quad = 0 &
\end{array}$$

$$B \left\{ \begin{array}{ll}
z - 2t = 0 & (1) \\
\hline
B' \left\{ \begin{array}{ll}
x - u - v = 0 & (1) \\
z - u - v = 0 & (2) \\
2x + 4y + z - 6u - 4v = 0 & (3)
\end{array} \right. &
\end{array} \right.$$

El nuevo sistema equivalente es el B.

En el sistema reducido B′ eliminamos la z entre (2) y (3); por vía de resta, sale: $2x + 4y - 5u - 3v = 0$ *e. r.* Se origina el nuevo sistema equivalente C.

En el sistema reducido C′ eliminamos la v.

$$\begin{array}{rl}
3x \qquad - 3u - 3v = 0 & (1).3 \\
2x + 4y - 5u - 3v = 0 & (2) \\
\hline
x - 4y + 2u \qquad = 0 &
\end{array}$$

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

ecuación final, que escribiremos así: $x - 4y = -2u$ o mejor $4y - x = 2u$ (a). Esta ecuación puede simplificarse; teniendo los coeficientes de y y de u el factor común 2, debe contenerlo x, es decir, esta incógnita será de la forma $x = 2x'$, luego la (a) deviene: $4y - 2x' = 2u$ o $2y - x' = u$ (a'). Esta ecuación se satisface por $y = u$ y $x' = u$, luego los valores generales, serán: $y = u + m$, $x' = u + 2m$; $x = 2u + 4m$.

La ecuación (1) de C' da $v = x - u$, a la que llevando el valor de x ya obtenido, resulta $v = 2u + 4m - u = u + 4m$. Ahora, de la (2) de C sale $z = u + v = u + (u + 4m) = 2u + 4m$; y de la (1) del mismo sistema C, $z = 2t$ o $t = \frac{z}{2} = \frac{2u + 4m}{2} = u + 2m$. Con esto tenemos todas las incógnitas expresadas en términos de u y de la indeterminada m, como pide el análisis.

Escribamos por su orden sus valores:

$$x = 2u + 4m,\ y = u + m,\ z = 2u + 4m,\ u = u,$$
$$v = u + 4m,\ t = u + 2m.$$

Entrando m aditivamente en las expresiones de las incógnitas y siendo u positiva, se advierte que podemos asignar a m los valores positivos 0, 1, 2, 3 ... $= m$, siendo arbitrarios y enteros los de u. De modo que la reacción puede ser formulada de un número indefinido de maneras. Así para $u = 1$, $m = 0$, sería: $x = 2.1 + 4.0 = 2$, $y = 1.1 + 0 = 1$, $z = 2.1 + 4.0 = 2$, $u = 1$, $v = 1 + 4.0 = 1$, $t = 1 + 2.0 = 1$.

$$2NO + O^2 + 2KOH = NO^3K + NO^2K + H^2O \quad (I)$$

que es la *reacción mínima*.

Mientras mantengamos la hipótesis de $m = 0$, si hacemos crecer la u según los términos de la serie natural, los coeficientes de cada una de las substancias vendrán expresados por equimúltiplos de los de la (I). Por ej., si hacemos $u = 4$, serán:

$$x = 2.4 = 8,\ y = 4,\ z = 2.4 = 8,\ u = 4,\ v = 4,\ t = 4$$

y la reacción sería:

$$8.NO + 4.O^2 + 8.KOH = 4.NO^3K + 4NO^2K + 4.H^2O \quad (II)$$

equivalente a la (I).

Pero si hacemos intervenir a m juntamente con u podemos llegar a resultados curiosos e inesperados. Así, atribuyendo a u el valor 4 y a m el valor -2, los coeficiente se convertirían en $x = 2.4 - 4.2 = 0$, $y = 4 - 2 = 2$, $z = 2.4 - 4.2 = 0$, $u = 4$, $v = 4 + 4(-2) = -4$, $t = 4 + 2(-2) = 0$, y por tanto la reacción sería:

$$0.NO + 2O^2 + 0.KOH = 4NO^3K - 4NO^2K + 0.H^2O \quad (III)$$

Esta igualdad podría escribirse de este otro modo:

$$2.O^2 + 4NO^2K = 4NO^3K \quad (III')$$

Y expresaría que *sometiendo a la acción del oxígeno* (naciente o no) *un nitrito alcalino, se convierte en igual número de moléculas del respectivo nitrato* (que es la ley de *oxidación de los nitritos).*

Supongamos ahora que a u se le asigna el valor 2 y a m el -2; los coeficientes vendrán a ser: $x = 2.2 + 4(-2) = -4$, $y = 2 - 2 = 0$, $z = 2.2 - 4.2 = -4$, $u = 2$, $v = 2 - 4.2 = -6$, $t = 2 + 2(-2) = -2$, y la reacción se expresará por:

$$-4NO + 0.O^2 - 4.KOH = 2NO^3K - 6NO^2K - 2H^2O \quad (IV)$$

que puede escribirse:

$$6NO^2K + 2H^2O = 2NO^3K + 4KOH + 4NO \quad (IV')$$

igualdad que invertida y simplificada es:

$$NO^3K + 2KOH + 2NO = 3NO^2K + H^2O \quad (IV'')$$

e indicaría un método para preparar *nitritos alcalinos,* partiendo del respectivo nitrato, del álcali correspondiente y del bióxido de nitrógeno.

Mas si se quieren determinar las condiciones a llenar con las variables para que los coeficientes de la ecuación química sean positivos, escribiremos:

$$x > 0, \quad 2u + 4m > 0 \quad \text{o} \quad u + 2m > 0, \qquad m > -\frac{u}{2}$$

$$y > 0, \quad u + m > 0, \qquad m > -u$$

$$z > 0, \quad 2u + 4m > 0$$

$$v > 0, \quad u + 4m > 0, \qquad 4m > -u, \qquad m > -\frac{1}{4}u$$

$$t > 0, \quad u + 2m > 0, \qquad 2m > -u, \qquad m > -\frac{1}{2}u.$$

Como los límites de m para x y t resultan iguales, basta considerar los de m para x y v.

Y cómo de dos cantidades negativas la *menor* es la de *mayor valor absoluto,* será: $-\frac{u}{2} < -\frac{1}{4}u$, o $\frac{u}{2} > \frac{u}{4}$. Cómo los límites para m son *ambos inferiores,* quiere decir que m puede recibir cualquier valor mientras supere a $-\frac{u}{4}$. Así, si a u le asignáramos el valor 8, m sería mayor que $-\frac{8}{2} = -2$; $m > -2$, y por tanto podríamos atribuirle los valores $m = -1, 0, 1, 2, 3...$

Demos, p. ej., a u el valor 8 y a m el -1; $u = 8$, $m = -1$; se tendría $x = 2.8 + 4(-1) = 12$, $y = 8 - 1 = 7$, $z = 2.8 + 4(-1) = 12$, $u = 8$, $v = 8 + 4(-1) = 4$, $t = 8 + 2(-1) = 6$, y la reacción quedaría expresada en esta fórmula:

$$12.NO + 7.O^2 + 12KOH = 8NO^3K + 4NO^2K + 6.H^2O \quad (V)$$

Si nuestro objeto es preparar *nitrito* y la comparamos con la (I) resulta la (V) menos conveniente que aquella relativamente a ese fin, pues con un gasto mayor de NO y de HKO produce proporcionalmente menos *nitrito*. Convendrá, pues, disminuir en lo posible el valor de u y aumentar m lo que se pueda. Lo menos que podemoe hacer a u es igual a 1, y para tal valor m debe ser mayor que $-\frac{1}{4}$ y como debe ser entero, lo más pequeño que podemos hacerlo es *cero,* y asignarle desde ese límite valores crecientes; démosle, p. ej., el valor 3, y se obtendrá: $x = 2.1 + 4.3 = 14$, $y = 1 + 3 = 4$, $z = 2.1 + 4.3 = 14$, $u = 1$, $v = 1 + 4.3 = 13$, $t = 1 + 2.3 = 7$; la reacción sería:

$$14NO + 4.O^2 + 14HKO = NO^3K + 13NO^2K + 7H^2O \quad (VI)$$

Por esta fórmula advertimos que casi todo el *bióxido de nitrógeno* se ha invertido en la producción de *nitrito,* y casi todo el *potasio* del *hidrato* entró a formar parte del mismo, puesto que sólo se ha producido una molécula de *nitrato,* de la cual sería fácil desembarazar a nuestro *preparado.*

Pero demos un paso más, y adelantemos la *posibilidad teórica,* al menos, de obtener *nitritos* sin traza de *nitratos*. Para conseguir ese fin, introduzcamos en las expresiones generales de los valores de las incógnitas la condición $u = 0$, pudiendo asignar a m cualquier valor positivo, p. ej., $m = 3$. Las expresiones devienen: $x = 2.0 + 4.3 = 12$, $y = 0 + 1.3 = 3$, $z = 2.0 + 4.3 = 12$, $u = 0$, $v = 0 + 4.3 = 12$, $t = 0 + 2.3 = 6$, y así la *ecuación simbólica* dará:

$$12.NO + 3.O^2 + 12.KOH = 0.NO^3K + 12.NO^2K + 6H^2O$$

donde vemos que efectivamente desaparece el *nitrato,* puesto que se reduce a:

$12.NO + 3.O^2 + 12.KOH = 12.NO^2K + 6.H^2O$ (VII). Obtención del *nitrito puro teóricamente.*

Resultado curioso, irrefragable matemáticamente y digno de solicitar la atención de los químicos para que lo *rectifique o lo ratifique la experiencia de laboratorio, tribunal supremo en ciencias de experimentación.*

4º El doctor Herrero Ducloux, en la última edición de su tratado de Química, obra escrita en un castellano limpio de galicismos, lo que no es común, al hablar en la pág. 232 del tomo I, de la detonación de la pólvora (suponemos que de la de fusil) representa la descomposición por la fórmula siguiente, que se separa de la usual, pero que está de acuerdo con los productos que tienen tendencia a formarse según las investigaciones de Berthelot:

$$16KNO_3 + 8S + 22C = K_2SO_4 + 7K_2S + 22CO_2 + 16N.$$

La escribiremos de este otro modo para satisfacer a la teoría, como el mismo autor enseña en otra parte:

$$16KNO_3 + 4S_2 + 11C_2 = K_2SO_4 + 7K_2S + 22CO_2 + 8N_2.$$

Vamos a justificar esta fórmula ajustándonos a la doctrina que estamos desarrollando. Escribamos la ecuación simbólica y deduzcamos las respectivas ecuaciones atómicas:

$$x.NO^3K + y.S^2 + z.C^2 = u.SO^4K^2 + v.K^2S + w.CO^2 + t.N^2.$$

$$\begin{array}{lrcl l}
(1) & x & = & 2t & \text{ecuación del nitrógeno — N} \\
(2) & 3x & = & 4u + 2w & \text{» » oxígeno — O} \\
(3) & x & = & 2u + 2v & \text{» » potasio — K} \\
(4) & 2y & = & u + v & \text{» » azufre — S} \\
(5) & 2z & = & w & \text{» » carbono — C}
\end{array}$$

Las ecuaciones (1) y (3) prueban que x debe ser *par*. Pondremos $x = 2x'$, para simplificar el sistema. La w también debe ser par, pero no importa mucho eso para la brevedad del cálculo.

Las ecuaciones, ya simplificadas, pueden escribirse de este modo:

$$A \left\{ \begin{array}{llllll}
x' & & & & - t & = 0 \quad (1) \\
3x' & & - 2u & - w & & = 0 \quad (2) \\
x' & & - u - v & & & = 0 \quad (3) \\
& 2y & - u - v & & & = 0 \quad (4) \\
& 2z & & - w & & = 0 \quad (5)
\end{array} \right.$$

Eliminamos la v entre (3) y (4), resultando: $x' - 2y = 0$. El nuevo sistema equivalente es el B:

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

Ahora, en el sistema reducido B′ eliminamos la w entre (2) y (3) y viene: $3x' - 2z - 2u = 0$. Se origina un nuevo sistema equivalente, el C, que es:

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

En el sistema reducido C′ habrá que eliminar la x', primero entre (1) y (2) y luego entre (1) y (3):

$$\begin{array}{ll}
\text{Entre (1) y (2) viene:} & 2y - t = 0 \\
\text{» (1) y (3) será:} & 3x' - 3t = 0 \\
\text{por resta} & 3x' - 2z - 2u = 0 \\
\hline
& 2z + 2u - 3t = 0
\end{array}$$

Escribiremos el nuevo sistema equivalente D, poniendo:

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

En el sistema reducido D′ eliminaremos la t entre sus dos únicas ecuaciones (1) y (2):

$$
\begin{array}{ll}
(1) & 6y \qquad\quad - 3t = 0 \\
(2) & \underline{2z + 2u - 3t = 0} \\
 & 6y - 2z - 2u = 0
\end{array}
$$

La ecuación final es simplificable, y puede escribirse:

$$3y - z = u \quad (a)$$

Esta ecuación queda satisfecha en términos de u poniendo $y = u$, $z = 2u$, con lo que los valores generales serán: $y = u + m$, $z = 2u + 3m$. Ahora, la (1) de D′ da: $t = 2y = 2(u + m) = 2u + 2m$. Y la (3 de D da también $t = x'$ o $x' = t$, luego, $x' = 2u + 2m$, por tanto $x = 2x'$ es $x = 4u + 4m$. La (2 da $w = 2z = 2(2u + 3m)$; $w = 4u + 6m$. De la (1 sacamos $v = x' - u = 2u + 2m - u = u + 2m$. Tenemos así las incógnitas expresadas en función de u y m.

$$x = 4u + 4m,\ y = u + m,\ z = 2u + 3m,\ u = u,\ v = u + 2m,$$
$$w = 4u + 6m,\ t = 2u + 2m.$$

No queda más que dar valores convenientes a u y m. Si queremos obtener la reacción mínima pondremos $u = 1$, $m = 0$ y resultará

$$x = 4,\ y = 1,\ z = 2,\ u = 1,\ v = 1,\ w = 4,\ t = 2$$

$4\,NO^3K + S^2 + 2\,C^2 = SO^4K^2 + K^2S + 4\,CO^2 + 2\,N^2$. *Reacción mínima.*

Pero surge aquí la duda, bien fundada, de si el primer miembro representará bien la composición de dos moléculas (llamémoslas así) de pólvora, ya que a ésta se le asigna la composición téorica que marca la siguiente fórmula: $2\,NO^3K + S + 3\,C$. Para que el citado primer miembro representase la pólvora debería ser $4\,NO^3K + 2\,S + 6\,C$, mientras que estando bien el nitro y el azufre se encuentra en defecto de la tercera parte el carbón.

Pero volviendo a nuestras expresiones, hagamos $u = 2$, y $m = 1$, se obtendrá

$$x = 4.2 + 4 = 12,\ y = 2 + 1 = 3,\ z = 2.2 + 3.1 = 7,\ u = 2,$$
$$v = 2 + 2.1 = 4,\ w = 4.2 + 6.1 = 14,\ t = 2.2 + 2.1 = 6$$

y se obtendría esta fórmula :

$$12\,NO^3K + 3\,S^2 + 7\,C^2 = 2\,SO^4K^2 + 4\,K^2S + 14\,CO^2 + 6\,N^2$$

cuyo primer miembro se acerca más a la verdadera composición, de la pólvora puesto que debiendo haber en 6 moléculas de ésta 18 de carbono, hay en la mezcla obtenida 14 partes de carbono. En fin, si queremos llegar a la expresión del doctor Herrero, pongamos : $u = 1$, $m = 3$, con lo que las incógnitas serán:

$$x = 4.1 + 4.3 = 16,\quad y = 1 + 3 = 4,\quad z = 2.1 + 3.3 = 11,$$
$$u = 1,\quad v = 1 + 2.3 = 7,\quad w = 4.1 + 6.3 = 22,\quad t = 2.1 + 2.3 = 8.$$

y así llegamos a verificar la fórmula :

$$16\,NO^3K + 4\,S^2 + 11\,C^2 = SO^4K^2 + 7\,K^2S + 22\,CO^2 + 8\,N^2$$

que equivale a la que el autor escribe :

$$16NO_3K + 8S + 22C = K_2SO_4 + 7K_2S + 22CO_2 + 16N.$$

B. *El número de incógnitas excede en tres al de ecuaciones.*

1º Hagamos ahora una pequeña excursión por el vasto campo de la química orgánica, cuyos compuestos son susceptibles también de recibir la aplicación de las ecuaciones atómicas.

Fijémonos, p. ej., en la obtención del ácido oxálico:

$$\begin{matrix} CO - OH \\ | \\ CO - OH \end{matrix} + 2H^2O.$$

Prescindiremos del agua de cristalización y estudiaremos la reacción que lo produce partiendo de la *sacarosa* o azúcar de caña.

Aconséjase tratar ésta por el ácido nítrico, hidratándolo, y cuidando de que la temperatura sea suave, para evitar que un exceso de calor convierta la substancia en agua y anhidrido carbónico.

Sea la reacción simbólica

$$x.C^{12}.H^{22}O^{11} + y.\,NO^3H + z.H^2O = u.CO^2 + v.NO + w.H^2O + t.\,C^2O^4H\ .\quad (I).$$

pues se sabe que se originan vapores nítrosos, agua y anhidrido carbónico.

(1)	$12x = u + 2t$	ecuación del carbono	— C.
(2)	$22x + y + 2z = 2w + 2t$	» » hidrógeno	— H.
(3)	$11x + 3y + z = 2u + v + w + 4t$	» oxigeno	— O.
(4)	$y = v$	» nitrógeno	— N.

Las ecuaciones (1) y (2) prueban que u e y son *pares;* en consecuencia por la (4) v es par, poniendo entonces $u = 2u'$, $y = 2y'$, $v = 2v'$ y simplificando, el sistema se convierte en:

$$A\begin{cases} 6x \quad - u' \quad - t = 0 & (1) \\ 11x + y' + z \quad - w - t = 0 & (2) \\ 11x + 6y' + z - 4u' - 2v' - w - 4t = 0 & (3) \\ y' \quad - v' \quad = 0 & (4) \end{cases}$$

Eliminando la w entre (2) y (3), obtenemos:

$$5y' - 4u' - 2v' - 3t = 0.$$

El nuevo sistema equivalente será el B.

$$B\begin{cases} 11x + y' + z - w - t = 0 \quad (1) \\ B'\begin{cases} 6x \quad - u' \quad - t = 0 & (1) \\ y' \quad - v' \quad = 0 & (2) \\ 5y' \quad - 4u' - 2v' - 3t = 0 & (3) \end{cases} \end{cases}$$

En el sistema reducido B' eliminamos la v'—

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

El nuevo sistema equivalente al B será el C.

$$C\begin{cases} 11x + y' + z - w - t = 0 \quad (1 \\ y' - v' \quad = 0 \quad (2 \\ C'\begin{cases} 6x - u' \quad - t = 0 & (1) \\ 3y' - 4u' \quad - 3t = 0 & (2) \end{cases} \end{cases}$$

En el sistema C' eliminamos la t.

$$\begin{array}{ll} 18x - 3u' - 3t = 0 & (1).3 \\ 3y' - 4u' - 3t = 0 & (2) \\ \hline 18x - 3y' + u' = & \textit{Ecuación final.} \end{array}$$

La ecuación final podemos escribirla $6x - y' + \frac{u'}{3} = 0$ (a).

Pero como $\frac{u'}{3}$ debe ser entera, $\frac{u'}{3} = u''$, $u' = 3u''$ y así la (a) viene a ser:

$6x - y' + u'' = 0$; $6x - y' = - u''$ o bien $y' - 6x = u''$ (b).

Esta ecuación queda satisfecha si ponemos $y' = 7u''$, $x = u''$, con lo que los valores generales serán $y' = 7u'' + 6m$, $x = u'' + m$. La (2 de C da $v' = y' = 7u'' + 6m$.

La (1) de C' da $t = 6x - u' = 6x - 3u'' = 6(u'' + m) - 3u'' = 3u'' + 6m$.

La (1) de C da $z - w = t - 11x - y' =$

$$(3u'' + 6m) - 11(u'' + m) - (7u'' + 6m).$$

$z - w = - 15u'' - 11m$ o bien $w - z = 15u'' + 11m$ (c).

Esta nueva ecuación queda satisfecha si ponemos $w = 30u'' + 22m$, $z = 15u'' + 11m$. Quedan así expresadas todas las incógnitas en función de las dos únicas indeterminadas u'' y m.

$$x = u'' + m\ ;\ y' = 7u'' + m,\ y = 2y',\ z = 15u'' + 11m,$$
$$u = 2u',\ u' = 3u'',\ u = 6u''.$$

$$v' = 7u'' + 6m,\quad v = 2v',\quad w = 30u'' + 22m,\quad t = 3u'' + 6m.$$

No habiendo término substractivo en el binomio que expresa cada incógnita es evidente que podemos hacer a $m = 0$, y así se obtendrá, si ponemos por u'', 1, los siguientes valores: $x = u'' = 1$; $y' = 7u'' = 7$, $y = 2.7 = 14$, $z = 15u'' = 15.1 = 15$,

$$u = 2u' = 6u'' = 6.1 = 6\ ;\ v' = 7u'' = 7.1 = 7,\ v = 2.v' = 2.7 = 14;$$
$$w = 30u'' = 30.1 = 30,\ t = 3u'' = 3.1 = 3.$$

$C^{12}H^{26}O^{11} + 14NO^3H + 15H^2O = 6CO^2 + 14NO + 30H^2O + 3C^2O^4H^2$. *Igualdad química.*

Pienso que esta reacción ha quedado formulada por la primera vez, pues que hablando de ella muchos escritores de química, nadie, que sepamos, la ha consignado.

Por el mismo procedimiento podría formularse la reacción que produce el ácido descubierto por el admirable farmacéutico sueco Scheele, partiendo del almidón.

2° Pollacci, entre los varios procedimientos que inserta en su gran tratado de *Química Médico Farmacéutica* y *Fisiológica*, 1907, I tomo, pág. 449, para preparar el *antimonio,* recomienda, para obtenerlo rápidamente en pequeña cantidad, introducir en un crisol una mezcla íntima de *sulfuro, salitre* y *carbón* pulverizados, originándose la reacción que formula como sigue:

$$2Sb^2S^3 + 16NO^3K + 6C^2 = 2Sb^2 + 6SO^4K^2 + 2CO^3K^2 +$$
$$8CO^2 + 2CO + 8N^2$$

y que evidentemente puede escribirse simplificada de este modo:

$$Sb^2S^3 + 8NO^3K + 3C^2 = Sb^2 + 3SO^4K^2 + CO^3K^2 +$$
$$4CO^2 + CO + 4.N^2.$$

Busquemos, por el análisis, la confirmación de esa fórmula escribiendo:

$$x.Sb^2S^3 + y.NO^3K + z.C^2 = u.Sb^2 + v.SO^4K^2 + w.CO^3K^2 +$$
$$r.CO^2 + s.CO + t.N^2.\quad (\text{I}).$$

Y deduzcamos las respectivas ecuaciones atómicas de los elementos.

1)	$2x = 2u$	ecuación del	antimonio	— Sb.
2)	$3x = v$	» »	azufre	— S.
3)	$y = 2t$	» »	nitrógeno	— N.
4)	$3y = 4v + 3w + 2r + s$	» »	oxígeno	— O.
5)	$y = 2v + 2w$	» »	potasio	— K.
6)	$2z = w + r + s$	» »	carbono	— C.

Examinando las ecuaciones de este ***sistema*** de ***seis ecuaciones*** con ***nueve incógnitas***, se advierte que v según la (2) debe ser de la forma $3v'$; que y según la 3) y la 5) es de la forma $2y'$, de modo que $v = 3v'$, $y = 2y'$.

Introduciendo esas condiciones en el sistema, simplificándolo y reduciendo las ecuaciones a cero, asumirá esta forma:

$$A\left\{\begin{array}{lll} x - u & = 0 & (1) \\ x - v' & = 0 & (2) \\ y' - t & = 0 & (3) \\ 6y' - 12v' - 3w - 2r - s & = 0 & (4) \\ y' - 3v' - w & = 0 & (5) \\ 2z - w - r - s & = 0 & (6) \end{array}\right.$$

Eliminando la s entre las ecuaciones (4) y (6) para la cual restamos ésta de aquélla se obtiene:

$6y' - 2z - 12v' - 2w - r = 0$, ec. resultante que prueba que r es de la forma $2r'$, por lo que la (*e. r*) deviene:

$$3y' - z - 6v' - w - r' = 0 \quad \textit{Ecuación resultante.}$$
$$r = 2r'$$

El nuevo sistema equivalente al A será, por tanto, el B. En el sistema reducido B′ elimino la w entre (4) y (5) restando de ésta aquélla y se obtiene:

$$2y' - z - 3v' - r' = 0 \quad \textit{Ecuación resultante.}$$

$$B\left\{\begin{array}{l} 2z - w - 2r' - s = (1 \\ \hline B'\left\{\begin{array}{lll} x - u & = 0 & (1) \\ x - v' & = 0 & (2) \\ y' - t & = 0 & (3) \\ y' - 3v' - w & = 0 & (4) \\ 3y' - z - 6v' - w - r' & = 0 & (5) \end{array}\right. \end{array}\right.$$

Formaremos el nuevo sistema C equivalente al propuesto, escribiendo la ecuación (1) del B, la (4) o la (5) del B′; las (1), (2), (3) de éste y la resultante de la eliminación de w entre las (4) y (5).

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

En el sistema reducido C′ elimino la x entre las ecuaciones (1) y (2) por vía de resta (2) — (1) y se obtiene $u - v' = 0$ (e. r.)

Y así el nuevo sistema equivalente D será

$$D\left\{\begin{array}{l} \begin{array}{llr} 2z - w - 2r' - s & = 0 & (1 \\ y' - 3v' - w & = 0 & (2 \\ x - u & = 0 & (3) \end{array} \\ \text{———·———} \\ D'\left\{\begin{array}{llr} y' \quad - t & = 0 & (1) \\ 2y' - z \quad - 3v' \quad - r' & = 0 & (2) \\ u - v' & = 0 & (3) \end{array}\right. \end{array}\right.$$

En el sistema reducido D′ elimino la y' entre (2) y (1) multiplicando previamente ésta por 2 para igualar los coeficientes:

$$\begin{array}{lr} 2y' - z \quad - 3v' \quad - r' = 0 & (2) \\ 2y' \qquad\qquad\qquad - 2t = 0 & (1).2 \\ \hline (\text{e. r.}) \quad z \quad + 3v' + r' - 2t = 0 & (1).2 - 2 \end{array}$$

El nuevo sistema equivalente es el E.

$$E\left\{\begin{array}{l} \begin{array}{llr} 2z - w - 2r' - s & = 0 & (1 \\ y' - 3v' - w & = 0 & (2 \\ x - u & = 0 & (3 \\ y' - t & = 0 & (4 \end{array} \\ \text{———·———} \\ E'\left\{\begin{array}{llr} u \quad - v' & = 0 & (1) \\ z \quad + 3v' + r' - 2t & = 0 & (2) \end{array}\right. \end{array}\right.$$

En su sistema reducido E′ elimino la v' entre las dos únicas ecuaciones de que consta

$$\begin{array}{lll} 3u - 3v' = 0 & (1).3 & \\ z \quad + 3v' + r' - 2t = 0 & (2) & \text{por vía de suma} \\ \hline z + 3u + r' - 2t = 0 & \textit{Ecuación final.} & \end{array}$$

Esa ecuación final podemos escribirla $z - 2t = - 3u - r'$ o, mejor de este otro modo $2t - z = 3u + r'$ (a) y habrá que resolverla en términos de u y r'.

Es evidente que queda satisfecha poniendo $t = 3u + r'$ y $z = 3u + r'$; luego los valores generales serán $t = 3u + r' + m$, $z = 3u + r' + 2m$.

Ahora la (1) de E′ da $v' = u$. La (4 $y' = t$, $y' = 3u + r' + m$; La (3 $x = u$. La (2 $w = y' - 3v' = 3u + r' + m - 3u = r' + m$. Y por último, la (1 $s = 2z - w - 2r'$ o $s = 2(3u + r' + 2m) - (r' + m) - 2r' = 6u + 2r' + 4m - r' - m - 2r' = 6u - r' + 3m$.

El análisis pide que todas las incógnitas vengan expresadas en términos de las mismas indeterminadas, pero creemos que a veces esto no es posible y que esa imposibilidad depende de la forma de las ecuaciones. Así en este caso tenemos $x = u$, $y' = 3u + r' + m$, $z = 3u + r' + 2m$, $u = u$, $v' = u$, $w = r' + m$, $t = 3u + r' + m$, $s = 6u - r' + 3m$.

Expresando ahora las condiciones para que las incógnitas sean positivas y tratando de hallar límites que comprendan a m si es posible, deberemos escribir: $x > 0$, lo que implica que u sea mayor que cero; y análogamente $v' > 0$, implica que u sea mayor que cero, ya que x, v' y u están representadas por el mismo valor numérico. Bastará pues, escribir :

$$
\begin{array}{llll}
y' > 0 \text{ o } & 3u+r'+m>0 & m>-(3u+r') & (a) \\
z > 0 \text{ o } & 3u+r'+2m>0 & 2m>-(3u+r') \quad m>-\frac{1}{2}(3u+r') & (b) \\
w > 0 \text{ o } & r'+m>0 & m>-r' & (c) \\
s > 0 \text{ o } & 6u-r'+3m>0 & 3m>-6u+r' \quad m>-\frac{6}{3}u+\frac{r'}{3}; &
\end{array}
$$

$$m > -2u + \frac{r'}{3}) \quad (d)$$

Donde echamos de ver que no hay más que límites inferiores para m.

Ahora si asignamos a u y r' valores arbitrarios, haciendo p. ej.: $u = 1$, $r' = 1$ obtendríamos para m los valores límites

$$m > -(3+1) \quad m > -4 \quad (a')$$

$$m > -\frac{1}{2}(3+1) \text{ o } m > -2 \quad (b'); \quad m > -1 \quad (c')$$

$$m > -2 + \frac{1}{3} = -\frac{3.2}{3} + \frac{1}{3} = -\frac{5}{3}; \; m > -\frac{5}{3} \quad (d')$$

Y así habría que asignar a m el valor *cero* o cualquier otro positivo.

Pero es más conveniente investigar si es posible eliminar alguna de las variables u o r', para que m venga dada en términos de una sola, lográndose así a veces descubrir alguna relación entre aquéllas. Pongamos con tal fin :

$$
\begin{array}{ll}
1) & 3u + r' + m > 0 \\
2) & 3u + r' + 2m > 0 \\
3) & r' + m > 0 \\
4) & 6u - r' + 3m > 0
\end{array}
$$

Son *cuatro inecuaciones* con *tres incógnitas* y como todas ellas son del mismo sentido no se prestan para la eliminación, pero a causa de ser r' negativa en la (4) podemos operar como se indica a continuación :

$$
\begin{array}{ll|ll}
(1) & 3u + r' + m > 0 & 2) & 3u + r' + 2m > 0 \\
(4) & 6u - r' + 3m > 0 & 4) & 6u - r' + 3m > 0 \\
\hline
 & 9u + 4m > 0 & & 9u + 6m > 0 \\
e) & m > -\frac{9}{4}u & f) & m > -\frac{9}{5}u
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{ll}
3) & r' + m > 0 \\
4) & 6u - r' + 3m > 0 \\
\hline
 & 6u + 4m > 0 \\
g) & m > -\frac{6}{4}u
\end{array}
$$

$$m > -\frac{3}{2}n$$

Así tenemos la indeterminada m en términos de la única variable u. Si a ésta le asignamos el valor 2, p. ej., los límites e, f, g, resultan:

$$e')\quad m > -\frac{18}{4} \text{ o } m \geqq -4;\quad f')\quad m > -\frac{9.2}{5};\quad m \geqq -3;$$

$$g')\quad m > -\frac{3.2}{2};\quad m > -3.$$

Así pues en la hipótesis de $u = 2$, m puede asumir desde el valor -2 cualquier otro, p. ej. $m = -2, -1, 0, 1, 2, 3 \ldots\ldots\ldots$

Veamos ahora si podemos asignar a m el mínimo valor -2 sin que resulte absurda ninguna de las inecuaciones. Pongamos:

1') $3.2 + r' - 2 = 4 + r'$; $4 + r' > 0$, mientras r' no sea igual a -4 o menor

2') $3.2 + r' - 2.2 = 2 + r'$; $2 + r' > 0$, mientras r' no sea igual a -2 o menor

3') $r' - 2 = r' - 2$; $r' - 2 > 0$, mientras r' sea superior a $+2$

4') $6.2 - r' + 3(-2) = 6 - r'$; $6 - r' > 0$, mientras r' sea inferior a $+6$

Hemos conseguido así limitar los valores de la variable r' de tal modo que, para la hipótesis $u = 2$, sólo puede recibir las valoraciones $r' = 3$, $r' = 4$, $r' = 5$, pues que r' debe ser superior a 2 según la 3') e inferior a 6 según la 4') mientras se adopte para m el mínimo valor asignable $m = -2$ obtenido en la suposición de $u = 2$. Si mantenemos estas dos hipótesis y las llevamos a las expresiones de los valores generales de las incógnitas, se tendrá suponiendo $r' = 3$:

$x = u = 2$; $y' = 3u + r' + m = 3.2 + 3 - 2 = 7$, $z = 3u + r' + 2m = 3.2 + 3 - 2.2 = 5$.

$z = 5$; $u = 2$, $v' = u = 2$, $w = r' + m = 3 - 2 = 1$, $r' = 3$, $s = 6u - r' + 3m = 6.2 - 3 - 3.2 = 3$.

$t = 3u + r' + m = 3.2 + 3 - 2 = 7$, y a causa de que $y = 2y' = 2.7 = 14$; $v = 3v' = 3.2 = 6$.

$r = 2r' = 2.3 = 6$ con cuyos valores la *reacción* sería:

$$2Sb^2S^3 + 14NO^3K + 5C^2 = 2Sb^2 + 6SO^4K^2 + CO^3K^2 + 6CO^2 + 3CO + 7N^2 \quad (I)$$

perfectamente legítima, pero que no es la de Pollacci.

Si deseamos obtener la *reacción mínima* es evidente que deberemos asignar a u, r' y m los menores valores posibles que puedan verificar las inecuaciones anteriormente consideradas, o, lo que es equivalente, los valores de m de las relaciones e), f), g) en la hipótesis de $u = 1$, y la limitación de los valores de r'. Siguiendo esta vía se tendrá:

$$e'')\ m > -\frac{9}{4},\ m \geqq -2;\ f'')\ m > -\frac{9}{5},\ m \geqq -1;$$

$$g'')\ m > -\frac{3}{2},\ m \geqq -1.$$

Así, pues, podremos hacer $m = -1, 0, 1, 2, 3, \ldots.$ para $u = 1$. Para limitar a r' basta considerar las inecuaciones 3) y 4).

Será 3'') $r' - 1 > 0$ de donde $r' > 1$; 4'') $6.1 - r' + 3(-1) = 3 - r'$; $3 - r' > 0$, $r' < 3$.

Así en esta hipótesis $u = 1$, $m = -1$, r' no puede recibir más que el valor 2, $r' = 2$.

Luego los coeficientes del ***proceso químico mínimo*** serán:

$x = u = 1$, $y' = 3u + r' + m = 3.1 + 2 - 1 = 4$, $y = 2y' = 2.4 = 8$; $z = 3u + r' + 2m = 3.1 + 2 - 2 = 3$, $u = 1$, $v' = u = 1$, $v = 3v' = 3.1 = 3$, $w = r' + m = 2 - 1 = 1$, $s = 6u - r' + 3m = 6.1 - 2 - 3 = 1$, $t = y' = 4$; $r = 2r' = 4$.

$Sb^2S^3 + 8NO^3K + 3C^2 = Sb^2 + 3SO^4K^2 + CO^3K^2 + 4CO^2 + CO + 4N^2$. ***Ecuación de Pollacci simplificada.***

La de Pollacci resulta de multiplicar por 2, los coeficientes de esta igualdad.

3º Un procedimiento para preparar el óxido nitroso N^2O consiste en descomponer el nitrato amónico NO^3NH^4 por el calor. Se recomienda operar a temperaturas que no excedan los 210° (Pollacci aconseja no ultrapasar la de 180°), para evitar la formación de óxido nítrico NO, nitrógeno N y amoníaco NH^3 con alguna otra substancia que contribuiría con las anteriores a impurificar el producto y aun a hacer peligrosa la operación si se exagerara la temperatura.

Podría indicarse de este modo la reacción:

$$NO^3NH^4 + \text{calor } \theta \leqq 200° = N^2O + 2H^2O.$$

Pero esto sería suponer que se ha logrado el ideal; la práctica prueba que se está lejos de ello, puesto que se indica cómo debe purificarse el gas obtenido; y ya que nadie, que sepamos, se ha tomado el trabajo de formular la reacción de la realidad de lo que ocurre, lo intentaremos nosotros con las fórmulas atómicas. Sea la reacción simbólica:

$$x.NO^3NH^4 = y.N^2O + zNO + u.N^2 + v.NH^3 + t.H^2O \quad (I).$$

1) $2x = 2y + z + 2u + v$ ecuación del nitrógeno — N.
2) $3x = y + z + t$ » » oxígeno — O.
3) $4x = 3v + 2t$ » » hidrógeno — H.

Es un sistema de *tres ecuaciones* con *seis incógnitas*.
Lo escribiremos así:

$$A \begin{cases} 2x - 2y - z - 2u - v = 0 & (1) \\ 3x - y - z - t = 0 & (2) \\ 4x - 3v - 2t = 0 & (3) \end{cases}$$

Empezaremos por eliminar la z entre las (1) y (2) restando de (2) la (1).

$$x + y + 2u + v - t = 0 \quad \textit{Ecuación resultante.}$$

El nuevo sistema equivalente B será:

$$B\begin{cases} 3x - y - z - t = 0 \quad (1 \\ B'\begin{cases} 4x \qquad - 3v - 2t = 0 \quad (1) \\ x + y + 2u + v - t = 0 \quad (2) \end{cases} \end{cases}$$

En el nuevo sistema reducido B′ eliminamos la t.

$$\begin{array}{ll} 4x \qquad\qquad - 3v - 2t = 0 & (1) \\ 2x + 2y + 4u + 2v - 2t = 0 & (2).2 \end{array} \quad \text{Resto (2).2 de (1)}$$

$$2x - 2y - 4u - 5v \qquad = 0 \quad \textit{Ecuación final.}$$

Examinando esa ecuación se advierte que v debe ser par $v = 2v'$. Hecha la substitución y simplificando sale $x - y - 2u - 5v = 0$ o $x - 2u = y + 5v' = k$.

Es evidente que si ponemos $x = 3k$ y $u = k$ la ecuación se verificará, luego $x = 3y + 15v' + 2m$, $u = y + 5v' + m$. La (1) de B′ será ahora $4x - 6v' = 2t$ o bien $t = 2x - 3v' = 2(3y + 15v' + 2m) - 3v' = 6y + 30v' + 4m - 3v' = 6y + 27v' + 4m$.

La ecuación separada (1 da $z = 3x - y - t = 3(3y + 15v' + 2m) - y - (6y + 27v' + 4m)$

$z = 9y + 45v' + 6m - y - 6y - 27v' - 4m = 2y + 18v' + 2m = 2[y + 9v' + m]$. Tenemos, pues:

$x = 3y + 15v' + 2m, y = y, z = 2[y + 9v' + m], u = y + 5v' + m, v = 2v', v' = v', t = 6y + 27v' + 4m$.

La condición de ser positivos los valores de las variables implica que se tenga:

1) $x = 3y + 15v' + 2m > 0 \ldots 2m > -(3y + 15v')$;

$2m > -3[y + 5v']$; $m > -\dfrac{3}{2}[y + 5v']$ (a).

2) $z = [y + 9v' + m] > 0$ o $y + 9v' + m > 0$, $m > -[y + 9v']$ (b).

3) $u = y + 5v' + m > 0$, $m > -[y + 5v']$ (c).

4) $t = 6y + 27v + 4m > 0$, $4m > -[6y + 27v']$;

$4m > -3[2y + 9v']$; $m > -\dfrac{3}{4}[2y + 9v']$ (d).

Como las desigualdades 1), 2), 3), 4) son del mismo sentido y no hay en ninguna de ellas cantidad negativa, no podemos efectuar la eliminación de ninguna de las incógnitas. Pero pueden determinarse límites de m para valores arbitrarios de y y v'. Así para $y = 1$, $v' = 1$ da la (a) $m > -\dfrac{3}{2}(1 + 5)$ $m > -9$

La (b) en la misma hipótesis, dice que $m > -[1 + 9]$ $m > -10$
La (c) » » » » » » $m > -[1 + 5]$ $m > -6$

La (d) en la misma hipótesis, dice que $m > -\frac{3}{4}[2 + 9]$,

$m > -\frac{33}{4} \underset{>}{=} -8$

La (e) da, pues, el máximo valor de los límites inferiores de m, y así para la hipótesis $y = 1$, $v' = 1$, m puede ser; $m = -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \ldots.$

Veamos los valores de las incógnitas para $y = 1$, $v' = 1$, $m = -5$

$x = 3.1 + 15.1 + 2(-5) = 18 - 10 = 8$; $z = 2[1 + 9.1 - 5] = 10$, $u = 1 + 5.1 - 5 = 1$, $t = 6.1 + 27.1 + 4(-5)$.

$t = 33 - 20 = 13$. Y por tanto la reacción mínima sería la de coeficientes:

$x = 8$, $y = 1$, $z = 10$, $u = 1$, $v = 2v' = 2.1 = 2$, $t = 13$.

$8.NO^3NH^4 = N^2O + 10NO + N^2 + 2NH^3 + 13H^2O$ (I). *Reacción mínima.*

Se advierte que en comparación a la cantidad de *nitrato amónico empleada, la de óxido nitroso producida es muy pequeña.* Si queremos valorarla calcularemos los respectivos pesos moleculares, poniendo como pesos atómicos: $N = 14$, $O = 16$, $H = 1$ en números redondos; resulta así para el $NO^3NH^4 = 80$, para el $N\ O = 44$, luego la relación es de $8.80 : 44 = 14{,}5$ aproximadamente; es decir, que para obtener 1 gr. de N^2O hay que gastar 14,5 de NO^3NH^4; por cuyo resultado se ve claramente la influencia nociva de ultrapasar la temperatura recomendada. En la reacción ideal a 80 gr. de nitrato corresponderían 44 de N^2O, que es algo más de la mitad, calculando en números ponderales.

Pudiera objetarse al razonamiento en que se apoyan estos resultados que siendo el coeficiente del *protóxido de nitrógeno* la *variable* (una de ellas) de que dependen: x *(el nitrato amónico), z (el bióxido de nitrógeno), u (el nitrógeno)* y *t (el agua),* se *presupone* un valor para *y (protóxido de nitrógeno)* que acaso no resultara tan disminuído si se eligieran para variables independientes otras cantidades.

Contestaríamos que nos parece que la objeción es atendible, con tanta más razón cuanto que si asignamos a m valores crecientes, se observa que aumentan x, z, u y t, mientras que y y v' conservan valores fijos; de modo que la llamada *reacción mínima,* en virtud de ser la de menores coeficientes, viene a ser la *reacción máxima* respectivamente al *protóxido de nitrógeno* producido.

Vamos pues, a resolver el sistema en términos de t y de x (coeficientes del agua y del nitrato amónico), si es posible. Eran las ecuaciones del sistema:

$$\begin{array}{l} (1) \\ (2) \\ (3) \end{array} \quad A \left\{ \begin{array}{lr} 2x - 2y - z - 2u - v & = 0 \\ 3x - y - z & - t = 0 \\ 4x & - 3v - 2t = 0 \end{array} \right.$$

La (3) arguye que v debe ser par; $v = 2v'$, cuyo valor substituído en la (1) implica que $z = 2z'$.

En tal virtud las ecuaciones simplificadas del sistema, vienen a ser las del A'.

$$A'\begin{cases} x - y - z' - u - v' = 0 & (1) \\ 3x - y - 2z' - t = 0 & (2) \\ 2x - 3v' - t = 0 & (3) \end{cases}$$

Eliminemos la y entre las (1) y (2), sale:

$2x - z' + u + v' - t = 0$. *Ecuación resultante.*

El nuevo sistema equivalente, será el B.

$$B'\begin{cases} x - y - z' - u - v' = 0 & (1 \\ B\begin{cases} 2x - 3v' - t = 0 & (1) \\ 2x - z' + u + v' - t = 0 & (2) \end{cases} \end{cases}$$

Eliminemos la v' en el sistema reducido B'.

$$\begin{array}{ll} 2x - 3v' - t = 0 & (1) \\ 6x - 3z' + 3u + 3v' - 3t = 0 & (2).3 \\ \hline 8x - 3z' + 3u - 4t = 0 & (a) \end{array}$$

por vía de suma; (a) *Ecuac. r. = Ecuac. final.*

$3u - 3z' = 4t - 8x = 4(t - 2x)$; $3(u - z') = 4(t - 2x)$; $(u - z') = \frac{4}{3}(t - 2x)$ (b); t debe ser de la forma $3t'$, y x de la forma $3x'$; $t = 3t'$ $x = 3x'$ para que u y z' puedan ser enteras. Substituyendo esos valores en el segundo miembro de (b), deviene $u - z' = \frac{4}{3}(3t' - 2.3x') = 4t' - 8x'$ (c).

Esta ecuación quedará satisfecha si ponemos $u = 2(4t' - 8x')$, $z' = 4t' - 8x'$ luego los valores generales serán: $u = 8t' - 16x' + m$, $z' = 4t' - 8x' + m$ representando siempre m a la indeterminada que recibe valores enteros.

Ahora, de la (1) de B' sale $3v' = 2x - t$ a la que llevando los valores auxiliares $x = 3x'$, $t = 3t'$, podemos escribir $3v' = 2.3x' - 3t'$ o simplificándola $v' = 2x' - t$. La y sale de (1 del sistema B $y = x - z' - u - v'$ en la que deberemos hacer las substituciones convenientes, viniendo a ser:

$y = 3x' - (4t' - 8x' + m) - (8t' - 16x' + m) - (2x' - t') = 3x' - 4t' + 8x' - m - 8t' + 16x' - m - 2x + t'$, $y = 25x' - 11t' - 2m$. Tenemos así expresadas las incógnitas u, z', y en términos de x', t' y m, y la v' sólo en función de las dos primeras variables auxiliares x', t' por no permitir la marcha seguida en esta eliminación expresar v' en términos de m también, como pudo hacerse antes, siendo esa la razón de haber adoptado aquella marcha.

Escribamos ahora las incógnitas por su orden, expresando las condiciones para que puedan ser positivas:

$x = 3x' > 0.$

$y = 25x' - 11t' - 2m > 0; \quad -2m > -25x' + 11t';$

$2m < 25x' - 11t'; \; m < \frac{1}{2}(25x' - 11t') \quad (a).$

$z = 2z'; \; z' = 4t' - 8x' + m > 0; \; m > -4t' + 8'x;$

$m > 4(2x' - t') \quad (b).$

$u = 8t' - 16x' + m > 0; \; m > 16x' - 8t'; \; m > 8(2x' - t') \quad (c).$

$v = 2v' \quad v' = 2x' - t' \quad 2x' > t' \quad x' > \frac{t'}{2} \quad (d).$

$t = 3t'; \; t' = t'.$

Los límites *mínimo* y *máximo* de m son los (c) y (a), o al menos, los que debemos comparar

$8(2x' - t') < \frac{1}{2}(25x' - 11t')$ [c,a] o $16(2x' - t') <$ $25x' - 11t')$; de donde sale sucesivamente

$32x' - 16t' < 25x' - 11t' \quad 32x' - 25x' < 16t' - 11t'; \; 7x' < 5t'$ (e).

Debemos ahora comparar ésta con $2x' > t'$ para ver si expresan relaciones que puedan verificarse para valores enteros de x' y t' sin que impliquen contradicción. Si tomamos la x' como variable independiente, tenemos de la (d) $t' < 2x'$ y de la (e) $t' > x'$, relaciones compatibles para valores convenientes de x'.

Demos a ésta, p. ej., el valor 5, $x' = 5$; la (e) dice que t' debe ser mayor que 7 y la (d) que $t' < 10$; $t' > 7$, $t' < 10$; luego, si para $x' = 5$ damos a t' los valores 8 o 9, *esas dos inecuaciones son compatibles*.

Veamos ahora lo que resulta para los límites que más estrechamente comprenden a m.

$m > 8[2.5 - 8]; \; m > 16; \; m < \frac{1}{2}[25.5 - 11.8], m < \frac{37}{2} m \leqq 18.$

Luego, si para el valor fijo $x' = 5$, damos a t' el valor 8, m podrá ser 17 ó 18.

Haciendo ahora $x' = 5$, $t = 9$, $m > 8[2.5 - 9]$, $m > 8$; $m < \frac{1}{2}$ $[25.5 - 11.9]; \; m < \frac{26}{2} = 13.$

En este caso, $x' = 5$, $t = 9$, m puede ser: $m = 9, 10, 11, 12$.

De lo que resultan *dos soluciones* para la *primera hipótesis* $x = 5$, $t = 8$; $m = 17$, $m = 18$ y *cuatro soluciones* para la segunda $x = 5$, $t = 9$, pues que $m = 9$, 10, 11 ó 12.

Para hacer una aplicación tenemos p. ej. $x' = 5$, $t' = 9$, $m = 10$.

Será $x = 3.x', = 3.5 = 15$; $y = 25.5 - 11.9 - 2.10 = 6$; $z = 2z' = 2[4.9 - 8.5 + 10] = 12$; $u = 8.9 - 16.5 + 10 = 2$, $v = 2v' = 2[2.5 - 9] = 2$, $t = 3t' = 3.9 = 27$.

Y la reacción podría formularse de este modo:

$$15.NO^3NH^4 = 6.N^2O + 12.NO + 2.N^2 + 2.NH^3 + 27.H^2O. \quad (II).$$

Según esta fórmula la proporción de *protóxido de nitrógeno* obtenida es próximamente el triple de la que indica la (I) anteriormente hallada. Tal resultado no debe extrañarnos, porque la (II) expresa una cualquiera de las soluciones que, dentro de las hipótesis hechas, comporta el problema, mientras que la (I) manifiesta la reacción de *coeficientes mínimos*. Para hacer comparables las reacciones y poder deducir consecuencias, creemos que deben compararse sólo las *reacciones mínimas*. Habría, por tanto, que buscar ésta para la nueva marcha seguida en la eliminación.

Advirtamos que en los problemas de esta especie, y cuando hay límites que comprendan a m muy estrechamente, es posible llegar a una solución, y solamente a una sola, dentro de las hipótesis consideradas. Llamaremos a la fórmula química que exprese ese resultado, la *reacción única*.

He aquí ahora el modo de llegar a ella en el sistema considerado y en el orden de eliminación últimamente seguido. Puesto que hemos tomado a x' como variable independiente, asignémosle un valor tal ($x' = 3$) que haga que las *inecuaciones* (d) $t' < 2x'$ y (e) $t' > \frac{7}{5}x'$ no comprendan más que un solo valor de t'. Si los límites de m son a la vez tales que no incluyan más que *un solo valor entero* para esta indeterminada, esos valores serán los apropiados para calcular los coeficientes de la *reacción única*.

En efecto, para $x' = 3$ la (d) es $t' < 2.3$, la (e) es $t' > \frac{7}{5}$, $t < 6$, $t' > 4$, luego solo $t = 5$ es el valor que hace compatibles las inecuaciones. Llevadas las cuantías $x' = 3$, $t' = 5$ a la *desigualdad* [c, a] de los valores de m, tenemos:

$8\ [2.3 - 5] < \frac{1}{2}\ [25.3 - 11.5]$; $8 < 10$, se ve que sólo incluye el valor 9.

Por tanto, $x' = 3$, $t' = 5$, $m = 9$ son los elementos para el cálculo de la *reacción única* $x = 3\,x = 3.3 = 9$; $y = 25.3 - 11.5 - 2.9 = 2$, $z = 2z' = 2\,[4.5 - 8.3 + 9] = 10$; $u = 8.5 - 16.3 + 9 = 1$ $v = 2v' = 2\,[2.3 - 5] = 2$, $t = 3t' = 3.5 = 15$.

En consecuencia, $9.NO^3NH^4 = 2N^2O + 10.NO + N^2 + 2NH^3 + 15.H^2O$ (III). *Reacción única.*

Comparando esta fórmula a la (I) se observa que los coeficientes de NO, N^2, y NH^3 son iguales, difiriendo en poco los de H^2O y NO^3NH^4, y en mayor grado los de N^2O, de lo cual inferimos que relativamente al *protóxido de nitrógeno,* no debe ser ésta la reacción comparable o la mínima. Pero surgiría de ellas esta curiosa inferencia: Bastaría aumentar en una molécula, de 8 a 9, la cantidad de *nitrato amónico* para *duplicar* la proporción de *protóxido de nitrógeno* recogida.

Si hiciéramos a $x' = 2$ y repitiéramos el mismo cálculo, se vería que el coeficiente u desaparece, obteniéndose la nueva reacción,

$$\mathrm{C.NO^3NH^4 = N^2O + 8NO + 2NH^3 + 9H^2O} \quad \text{(IV)}.$$

Y ahora, lectores, invoquemos ¡los Manes venerandos de Rhético y Kepler!, ilustres calculistas del siglo de Copérnico, para que nos concedan, a mí su valiosa ayuda, y a vosotros su paciencia benedictina, para seguirme sin desmayo en la siguiente, nueva, pero pesadísima disquisición.

Breves consideraciones acerca de la reacción de Wachenroder

Afirman los escritores de química que el *gas sulfuroso* SO^2 *rigurosamente seco y a la temperatura ordinaria no tiene acción sobre el hidrógeno sulfurado.* SH^2, y sin embargo dicen que cuando se les mezcla en las proporciones indicadas por la igualdad $SO^2 + 2H^2S = 3S + 2H^2O$ (I), pero en presencia del agua, se obtiene un depósito de azufre, tan dividido, que no puede filtrarse, originándose al propio tiempo ácidos tiónicos.

Si la reacción indicada por la fórmula (I) no puede verificarse sin la intervención del agua: ¿por qué se la suprime del primer miembro de la igualdad? Hay en esa omisión una falta de lógica que no puede ser más patente.

Investiguemos, por las ecuaciones atómicas, el modo de escribir más correctamente esa reacción tan ilógicamente formulada.

Pongamos:

$x.\mathrm{SO^2} + y.\mathrm{H^2S} + z.\mathrm{H^2O} = u.\mathrm{S^2} + v.\mathrm{H^2O}$. (II) *Reacción simbólica.*

$$\begin{array}{llll}
(1) & x + y = 2u & \text{ecuación del azufre} & -\mathrm{S}. \\
(2) & 2y + 2z = 2v & \text{»} \quad \text{» hidrógeno} & -\mathrm{H}. \\
(3) & 2x + z = v & \text{»} \quad \text{» oxígeno} & -\mathrm{O}.
\end{array}$$

$$\mathrm{A}\begin{cases} x + y - 2u = 0 & (1) \\ y + z - v = 0 & (2) \\ 2x + z - v = 0 & (3) \end{cases}$$

Eliminemos la y entre (1) y (2); será: $x - z - 2u + v = 0$. e. r. Y el nuevo sistema equivalente, B es:

$$\mathrm{B}\begin{cases} [\,x + y - 2u = 0 & (1 \\ \mathrm{B'}\begin{cases} 2x + z - v = 0 & (1) \\ x - z - 2u + v = 0 & (2) \end{cases} \end{cases}$$

En el sistema reducido B′ eliminemos la x, escribiendo

$$\left.\begin{array}{ll}
2x + z - v = 0 & (1) \\
2x - 2z - 4u + 2v = 0 & (2).2 \\
\hline
3z + 4u - 3v = 0 & \text{e. r.}
\end{array}\right\}
\begin{array}{l} 3z - 3v = -4u \\ 3v - 3z = 4u \end{array}$$

e. resultante que podemos escribir $v - z = \frac{4}{3} u$ (a). Debiendo ser enteras v y z, como la diferencia de dos números enteros es necesariamente otro número entero, tendrá que ser $u = 3u'$ y así $v - z = 4u'$ (b). Esta ecuación se verifica si se pone $v = 8u'$, $z = 4u'$; por tanto los valores generales serán $v = 8u' + m$; $z = 4u' + m$.

Ahora, la (1) de B' da $2x' = v - z = (8u' + m) - (4u' + m) = 4u'$; $x = 2u'$.

De la (1 se saca $y = 2u - x = 2.3u' - 2u' = 4u'$; $u = 3u'$.

Tenemos, pues:

$$x = 2u', y = 4u', z = 4u' + m, u = 3u', v = 8u' + m.$$

Podemos suponer

$m = 0$, y $u' = 1$, así viene $x = 2, y = 4, z = 4, u = 3, v = 8$

y la reacción será:

$2SO^2 + 4H^2S + 4H^2O = 3.S^2 + 8.H^2O$. *Reacción corregida.*

En ella advertimos que el agua primitiva aumenta; hay, por tanto, oxidación del hidrógeno del H^2S a expensas del oxígeno del gas sulfuroso SO^2.

La reacción de coeficientes mínimos se obtendría suponiendo

$u' = 1, m = -3$, y sería $2SO^2 + 4H^2S + H^2O = 3.S^2 + 5H^2O$. *Reacción mínima.*

Dijimos que, a más del depósito de azufre, se originaban ácidos tiónicos.

Ahora bien, en las condiciones ineludibles para que la reacción se verifique, afirma Wackenroder que se produce *ácido pentatiónico* — $S^5O^6H^2$ — que en el diccionario de Wurtz, tomo C — Z, suplemento de la II parte, pág. 1451, 1ª columna, está consignada así: $5H^2S + 5SO^2 = S^5O^6H^2 + 4H^2O + 5S$ *(Reacción de Wackenroder)*; y esta fórmula, o la que se obtiene multiplicándola por 2, es la que insertan todos los tratados de química.

Vamos a redimirla de su *pecado original*, que es la falta de esa agua, condición *sine qua non*, para que los gases puedan reaccionar a la temperatura ordinaria.

Escribamos la reacción simbólica y deduzcamos las respectivas ecuaciones atómicas:

$x.H^2S + y.SO^2 + z.H^2O = u.S^5O^6H^2 + v.H^2O + t.S^2$. (I) *Reacción simbólica.*

1) $2x + 2z = 2u + 2v$ ecuación del hidrógeno — H.
2) $x + y = 5u + 2t$ » » azufre — S.
3) $2y + z = 6u + v$ » » oxígeno — O.

$$A \begin{cases} x + z - u - v = 0 & (1) \\ x + y - 5u - 2t = 0 & (2) \\ 2y + z - 6u - v = 0 & (3) \end{cases}$$

Eliminemos la x entre (1) y (2) — sale:

$y - z - 4u + v - 2t = 0$. *Ecuación resultante.*

El nuevo sistema equivalente es el B.

$$
B\begin{cases} x + z - u \quad - v = 0 \quad 1) \\ B'\begin{cases} 2y + z - 6u - v \quad = 0 \quad (1) \\ y - z - 4u + v - 2t = 0 \quad (2) \end{cases} \end{cases}
$$

Eliminemos la y en B', como sigue:

$$
\begin{array}{rl} 2y + \ z - 6u - \ v \qquad = 0 & (1) \\ 2y - 2z - 8u + 2v - 4t = 0 & (2).2 \\ \hline 3z + 2u - 3v + 4t = 0 & \end{array}
$$

e. resultante que podemos escribir $4t - 3v = -2u - 3z$ ecuación final de la que debemos buscar una solución. Pongamos provisionalmente $4t - 3v = -k$; en que $-k = -2u - 3z$.

Si hacemos $t = -k, v = -k$, viene $-4k - 3(-k) = -4k + 3k = -k$, luego $-k$ satisface a la ecuación. Así será $t = -2u - 3z$; $v = -2u - 3z$, y por tanto los valores generales son $t = -2u - 3z + 3m$, $v = -2u - 3z + 4m$.

Ahora, la (1) de B' da $2y = v + 6u - z = (-2u - 3z + 4m) + 6u - z = 4u - 4z + 4m$ e $y = 2u - 2z + 2m = 2[u - z + m]$. La (1 da $x = u + v - z = u - z + (-2u - 3z + 4m)$; $x = -u - 4z + 4m$. Quedan así las incógnitas x, y, v, t, expresadas por medio de u, z, y m. Escribiéndolas por el orden que guardan en la reacción simbólica:

$$
x = -u - 4z + 4m, y = 2[u - z + m], z = z, u = u,
$$
$$
v = -2u - 3z + 4m; t = -2u - 3z + 3m.
$$

Estableciendo ahora la condición para que sean positivas, se tiene:

$$
x = -u - 4z + 4m > 0;\ 4m > u + 4z;\ m > \frac{1}{4}(u + 4z) \text{ (a)}
$$
$$
y = 2[u - z + m] > 0;\ u - z + m > 0;\ m > -u + z;\ \text{(b)}
$$
$$
v = -2u - 3z + 4m > 0;\ 4m > 2u + 3z;\ m > \frac{1}{4}(2u + 3z) \text{ (c)}
$$
$$
t = -2u - 3z + 3m > 0;\ 3m > 2u + 3z;\ m > \frac{1}{3}(2u + 3z) \text{ (d)}
$$

Podríamos determinar límites de m para valores arbitrarios de u y z, p. ej., para $u = 1, z = 1$, que son los menores que debemos atribuirles; resultaría así: $m > \frac{1}{4}(1 + 4)$; $m > \frac{5}{4}$ (a'); $m > (-1 + 1)$; $m > 0$; (b'); $m > \frac{1}{4}(2 + 3)$; $m > \frac{5}{4}$ (c') $m > \frac{1}{3}(2 + 3)$ $m > \frac{5}{3}$ (d') y como m debe ser entero, vemos, según (d') que el mínimo valor asignable a m es 2; $m = 2, 3, 4 \ldots$

Por tanto, los coeficientes de la reacción mínima serán:

$$
x = -1 - 4 + 4.2 = 3, y = 2[1 - 1 + 2.1] = 4, z = 1, u = 1,
$$
$$
v = -2 - 3 + 4.2 = 3, t = -2 - 3 + 3.2 = 1
$$

resultando:

$3.H^2S + 4.SO^2 + H^2O = S^5O^6H^2 + 3.H^2O + S^2$ (II) *Reacción mínima.*

Para llegar más fácilmente a la fórmula, múltiple de la de Wackenroder, con la que generalmente se representa este proceso químico en los tratados, es conveniente seguir otra marcha en la eliminación.

De la fórmula

$$x.H^2S + y.SO^2 + z.H^2O = u.S^5O^6H^2 + v.S^2 + t.H^2O$$

que representa la reacción simbólica, deduzcamos y simplifiquemos las ecuaciones atómicas. Se llega al sistema:

$$A\begin{cases} x \quad + z - \ u \qquad - t = 0 & (1) \\ x + y \quad - 5u - 2v \quad = 0 & (2) \\ \qquad 2y + \ z - 6u - t = 0 & (3) \end{cases}$$

Si eliminamos la t en A, desaparece al propio tiempo la z, viniendo:

$$x - 2y + 5u = 0, \quad \text{ecuación resultante (e. r.)}$$

y el nuevo sistema B, equivalente al A, será:

$$B\begin{cases} x + z - u - t = 0 & (1 \\ B'\begin{cases} x + y - 5u - 2v = 0 & (1) \\ x - 2y + 5u \quad = 0 & (2) \end{cases} \end{cases}$$

Elimino la u en B' y resulta por vía de suma $2x - y - 2v = 0$ que es la *ecuación final,* la que escribimos así: $2x - y = 2v$ (a).

Esta ecuación se satisface evidentemente por $x = 2v$, $y = 2v$ y, en consecuencia, los valores generales de estas incógnitas son:

$$x = 2v + m, \quad y = 2v + 2m.$$

La (2) de B' da $5u = 2y - x$ o sea $5u = 2(2v + 2m) - (2v+m) = 2v + 3m$. Debiendo ser enteros los valores de u, v, m y siendo el primer miembro divisible por 5, tendrá que serlo el segundo, y como 2 y 3 son números menores que 5 y primos con éste, es necesario que v y m sean múltiplos de 5, es decir, que $v = 5v'$, $m = 5m'$, en que v' y m' son números enteros. Introducidos esos valores en las expresiones de u, x e y y simplificando, sale:

$$x = 10v' + 5m, \; y = 10v' + 10m', \; u = 2v' + 3m'$$

Ahora, de la (1 sacamos $z - t = u - x = (2v' + 3m') - (10v' + 5m') = -8v' - 2m'$ o bien $t - z = 8v' + 2m' = 2(4v' + m') = 2.k$ en que $k = 4v' + m'$. Esa ecuación se verifica si ponemos $t = 3k$, $z = k$, pues que $t - z = 3k - k = 2k$, es decir, $t = 12v' + 3m'$, $z = 4v' + m'$; pero, para obtener sus expresiones generales, debemos introducir en ellas una nueva indeterminada n, de modo que hay que escribir:

$$z = 4v' + m' + n, \quad t = 12v' + 3m' + n.$$

Si reparamos que en esas expresiones generales de x, y, u, z, t, las indeterminadas m' n entran aditivamente, y que los coeficientes de v' en ellas son positivos, no habrá inconveniente en suponer nulas esas indeterminadas, cuando no necesitemos valores para aquellas incógnitas, distintos de los equimúltiplos de v'. Si asignamos a esta variable v' el valor mínimo 1, se obtiene:

$$x = 10.1 = 10;\ y = 10.1 = 10;\ u = 2.1 = 2;\ v = 5v' = 5.1 = 5,$$
$$z = 4.1 = 4,\ t = 12.1 = 12, \text{ y por consiguiente:}$$

$$10H^2S + 10.SO^2 + 4.H^2O = 2.S^5O^6H^2 + 12\,H^2O + 5.S^2. \quad (II)$$
Reacción correcta.

que es la fórmula que hubiera debido escribir Wackenroder. Los tratados de química suelen consignarla:

$$10H^2S + 10SO^2 = 2.S^5O^6H^2 + 8.H^2O + 5.S^2. \quad (III)$$

que numéricamente equivale a la (II); pero, en la que faltando el agua del primer miembro, induce a suponer que la reacción .se verifica sin el concurso de aquélla, y como eso no es cierto, tal representación es errónea.

¿Hay antecedentes en química de que la fórmula representativa de una reacción contenga *agua* en los dos miembros? Podemos contestar afirmativamente.

Pollacci, al tratar de la acción del agua o de los ácidos débiles y fuertes sobre la solución de camaleón mineral (manganato potásico), ofrece la siguiente reacción:

$$3K^2MnO^4 + 3H^2O = 2KMnO^4 + MnO^2 + 4KOH + H^2O.$$
(Obra citada, tomo I, pág. 639)

que por cierto ofrece una curiosa anomalía; la de que en ella la razón del *camaleón al permanganato* se mantiene constante, cualquiera que sea el valor asignado a m en las expresiones generales.

Pero volviendo a la reacción de Wackenroder, diremos, siguiendo a Wurtz y a Moissan, que Spring afirma que se produce en las condiciones indicadas, ácido tetratiónico y ácido hidrosulfuroso, lo que expresa Wurtz con estas fórmulas:

$$(I)\ SO^2 + 2H^2S = 2H^2O + 3S;\quad (II)\ SO^2 + H^2O + S = S^2O^3H^2;$$
$$(III)\ SO^2 + 2S^2O^3H^2 = SO^2H^2 + S^4O^6H^2.$$

Moissan, I tomo, págs. 394 y 395, indica además la formación de ácido sulfúrico — SO^4H^2.

Veamos si será posible expresar por una fórmula sola estas complicada reacción. Las tentativas que hemos hecho para hallar la expresión por vía matemática que dé cuenta en una sola fase, partiendo de los gases húmedos, de los numerosos productos que la reacción origina, no han tenido éxito; sea por falta de habilidad o de conocimientos de análisis, sea porque el azufre precipitado toma parte en la formación de alguno de los cuerpos, según parece probarlo la reacción (II) de Wurtz. Pero sí hemos logrado dar cuenta racionalmente de la formación de dos de los principales ácidos tiónicos, el tetra y pentatiónicos. He aquí como hemos procedido:

Escribiendo la reacción simbólica :

$$x.SO^2 + y.SH^2 + z.H^2O = u.S^4O^6H^2 + v.S^5O^6H^2 + w.S^2 + r.H^2O. \text{ (I).}$$

deducimos de ellas las respectivas ecuaciones atómicas :

$x + y = 4u + 5v + 2w$ ecuación del azufre — S.
$2x + z = 6u + 6v + r$ » » oxígeno — O.
$2y + 2z = 2u + 2v + 2r$ » » hidrógeno — H.

Se obtiene así un ***sistema*** de ***tres ecuaciones*** con ***siete incógnitas*** que una vez simplificado escribiremos:

$$A \begin{cases} x + y - 4u - 5v - 2w = 0 & (1) \\ 2x + z - 6u - 6v - r = 0 & (2) \\ y + z - u - v - r = 0 & (3) \end{cases}$$

Como hemos advertido que en estos sistemas ***más que indeterminados*** no es indiferente para el cálculo el orden que se siga en la eliminación, no sólo conviene indicarlo, sino presentarlo en todos sus detalles, aun a riesgo de volver insoportable la lectura de estas disquisiciones ***químico-matemáticas***.

Empezaremos eliminando la x en A, como sigue :

$$\begin{array}{ll} (1).2 & 2x + 2y - 8u - 10v - 4w - \quad = 0 \quad (1).2 \\ -(2) & 2x + z - 6u - 6v \quad - r = 0 \quad (2) \\ \hline & 2y - z - 2u - 4v - 4w + r = 0 \quad \text{(e. r.)} \end{array}$$

El nuevo sistema equivalente B, será :

$$B \begin{cases} x + y - 4u - 5v - 2w = 0 \quad (1 \\ B' \begin{cases} y + z - u - v - r = 0 & (1) \\ 2y - z - 2u - 4v - 4w + r = 0 & (2) \end{cases} \end{cases}$$

Eliminamos la z en B' por vía de suma y se observa que al propio tiempo desaparece la r, obteniéndose : $3y - 3u - 5v - 4w = 0$, ecuación final que escribimos $3y - 5v = 3u + 4w = k$, relación que se satisfaee por $y = 2k$, $v = k$, es decir, por $y = 6u + 8w$, $v = 3u + 4w$, siendo los valores generales : $y = 6u + 8w + 5m$, $v = 3u + 4w + 3m$.

De la (2) sacamos $r - z = 2u + 4v + 4w - 2y$, en que debemos poner en vez de y y v sus valores generales; será, por tanto, $r - z = 2u + 4(3u + 4w + 3m) + 4w - 2[6u + 8w + 5m]$ resultando al fin $r - z = 2u + 4w + 2m$. Esta ecuación se satisface si se pone $r = 4u + 8w + 4m$ y $z = 2u + 4w + 2m$. En realidad habría que introducir una nueva indeterminada n, pero para el fin que nos proponemos no es indispensable. De la ecuación (1 (apartada) sacamos x.

$$x = 4u + 5v + 2w - y = 4u + 2w + 5[3u + 4w + 3m] - [6u + 8w + 5m] = 13u + 14w + 10m.$$

Escribiendo por orden los valores generales de las funciones y expresando la condición para que cada una de ellas sea positiva, tenemos:

$$1)\ x = 13u + 14w + 10m > 0 \qquad m > -\frac{1}{10}\,[13u + 14w] \qquad (a)$$

$$2)\ y = 6u + 8w + 5m > 0 \qquad m > -\frac{1}{5}\,[6u + 8w];$$

$$m > -\frac{2}{5}\,[3u + 4w] \qquad (b)$$

$$3)\ z = 2\,[u + 2w + m] > 0 \qquad m > -\,[u + 2w] \qquad (c)$$

$$4)\ v = 3u + 4w + 3m > 0 \qquad m > -\frac{1}{3}\,[3u + 4w] \qquad (d)$$

$$5)\ r = 4\,[u + 2w + m] > 0$$

Como las inecuaciones 1), 2), 3), 4), 5), son del mismo sentido, y las incógnitas entran en todas ellas con el mismo signo, no se puede eliminar ninguna para tratar de descubrir la relación que entre u y w pudiera existir. Habrá que acudir, por tanto, a las desigualdades (a), (b), (c), (d) que expresan límites de m. Aquí, todos son inferiores, de modo que habrá que partir del mayor de ellos para valores arbitrarios y fijos de u y w. Los menores valores que podemos asignarlos son:

$u = 1$, $w = 1$. Con esto (a) será $m > -\frac{1}{10}\,(13 + 14)$;

$m > -\frac{27}{10}$ o $m > -3$ (a').

(b) es: $m > -\frac{2}{5}.7$; $m > -\frac{14}{5}$ o $m > -3$; (c) es: $m > -\,[1 + 2]$; $m > -3$ (c').

(d) es: $m > -\frac{1}{3}\,[3 + 4]$; $m > -\frac{7}{3}$ o $m > -3$ (d');

m podrá ser, por tanto, $m = -2, -1, 0, 1, 2, 3 \ldots\ldots$ para u, w iguales a 1.

Es claro que hallaríamos otros valores de m para otra cualquiera hipótesis acerca de los valores de u y w.

Si asignamos a u, w, los valores 1 y a m el -2, debemos obtener los coeficientes mínimos de la reacción.

$x = 13.1 + 14.1 - 10.2 = 7$; $y = 6.1 + 8.1 - 5.2 = 4$; $z = 2\,[1 + 2.1 - 2] = 2$; $u = 1$, $v = 3.1 + 4.1 - 3.2 = 1$, $w = 1$, $r = 4\,[1 + 2.1 - 2] = 4$. Substituyendo en (I) sale:

$$7.SO^2 + 4\,SH^2 + 2\,H^2O = S^4O^6H^2 + S^5O^6H^2 + S^2 + 4\,H^2O. \quad (II)$$

Reaccción mínima.

Y no es esto solo lo que ocurre con la reacción de Wackenroder, puesto que Stingl y Morawski parecen haber demostrado que se produce una mezcla de los tres ácidos tri, tetra y pentatiónico.

Podemos expresar también estas circunstancias, escribiendo la reacción simbólica:

$$x.SO^2 + y.SH^2 + z.H^2O = u.S^3O^6H^2 + v.S^4O^6H^2 + w.S^5O^6H^2 + r.S^2 + t.H^2O \quad (I)$$

reacción que no vemos formulada en Wurtz, que es la obra que más a la mano tenemos. Escribiremos las ecuaciones, indicaremos la marcha, y de las expresiones generales deduciremos los coeficientes mínimos; pues que el cálculo se desarrollaría *pari passu* como en el ejemplo precedente.

$$A \begin{cases} x+y \quad -3u-4v-5w-2r = 0 \ (1) & \text{ecuac. del azufre —S.} \\ 2x \quad +z-6u-6v-6w \quad -t = 0 \ (2) & \text{» » oxígeno —O.} \\ y+z-u-v-w \quad -t = 0 \ (3) & \text{» simplificada del hidrógeno—H.} \end{cases}$$

Es un sistema de *tres ecuaciones* con *ocho incógnitas*..

Empezamos por eliminar la z, con lo que al propio tiempo desaparece la t, obteniéndose la ecuación resultante

$$2x - y - 5u - 5v - 5w = 0 \quad (\text{e. r.})$$

El nuevo sistema equivalente es B.

$$B \begin{cases} y + z - u - v - w - t = 0 \quad (1 \\ B' \begin{cases} x + y - 3u - 4v - 5w - 2r = 0 \quad (1) \\ 2x - y - 5u - 5v - 5w = 0 \quad (2) \end{cases} \end{cases}$$

En el sistema reducido B′ eliminamos la y, y se obtiene la *ecuación final:*

$$3x - 2r - 8u - 9v - 10w \quad (\text{e. f.})$$

de la que deduciendo los valores generales de x y r sale:

$$x = 8u + 9v + 10w + 2m; \quad r = 8u + 9v + 10w + 3m.$$

Sacando ahora el valor de y de la (2) o de la (1) de B′ viene: $y = 11u + 13v + 15w + 4m$. Ahora de la ecuación (1 (la separada) se saca $z - t$ o mejor $t - z$, que deviene:

$$t - z = 2 [5u + 6v + 7w + 2m] = 2k,$$

ecuación que se satisface por $t = 3k$, $z = k$, es decir por:

$$t = 15u + 18v + 21w + 6m + n \text{ y } z = 5u + 6v + 7w + 2m + n.$$

La condición de *positividad,* si vale el neologismo, es que:

$$\begin{array}{ll} 1) & x = 8u + 9v + 10w + 2m > 0 \\ 2) & y = 11u + 13v + 15w + 4m > 0 \\ 3) & z = 5u + 6v + 7w + 2m + n > 0 \\ & \{u = u, v = v, w = w\} > 0 \\ 4) & r = 8u + 9v + 10w + 3m > 0 \\ 5) & t = 15u + 18v + 21w + 6m + n > 0 \end{array}$$

Como en estas inecuaciones del *mismo sentido* las incógnitas entran todas con el mismo signo, la *matemática* no conoce, que sepamos, procedimiento que conduzca a determinar *límites que comprendan sus valores*, y así, sólo podemos determinar límites para m y n correspondientes a valores arbitrarios de u, v, w, que deben suponerse *enteros* y *positivos*. Si admitimos para u, v, w, los valores mínimos $u = 1$, $v = 1$, $w = 1$, se hallarán para m,

$$m > -\frac{1}{2}[8u + 9v + 10w] \gtreqless -13. \quad (1').$$

$$m > -\frac{1}{4}[11u + 13v + 15w] \gtreqless -9, (2');$$

$$m > -\frac{1}{3}[8u + 9v + 10w] > -9 \quad (4').$$

Resulta, pues, que el valor *menor*, algebraicamente, que podemos asignar a m es $m = -8$. La serie de los valores de m para el supuesto $u = 1$, $v = 1$, $w = 1$, sería:

$$m = -8, -7, -6, -5, -4 \ldots 0, 1, 2, 3, 4 \ldots$$

y habría que buscarlos por (1'), (2'), (4'), si p. ej., fueran $u = 2$, $v = 5$, $w = 3$.

Los límites de los valores de n se deducirían de 3) y 5) previa asignación de valores a u, v, w, y de haber fijado el de m. Así si $m = -8$, $u = 1$, $v = 1$, $w = 1$, la inecuación 3) es $5.1 + 6.1 + 7.1 - 2.8 + n > 0$; $n > 16 - 18$, $n > -2$; y la 5) es: $15.1 + 18.1 + 21.1 - 6.8 + n > 0$; $n > 48 - 54$; $n > -6$. Debemos, pues, asignar a n los valores: $n = -1, 0, 1, 2 \ldots$ Por tanto, los coeficientes mínimos vendrán si se pone en (I) $u = 1$, $v = 1$, $w = 1$, $m = -8$, $n = -1$; resultando de 1), 2), 3), 4) y 5) $x = 8 + 9 + 10 - 2.8 = 11$, $y = 11 + 13 + 15 - 4.8 = 39 - 32 = 7$, $z = 5 + 6 + 7 - 2.8 - 1$, $z = 1$, $u = 1$, $v = 1$, $w = 1$, $r = 8 + 9 + 10 - 3.8 = 3$, $t = 15 + 18 + 21 - 6.8 - 1 = 54 - 49 = 5$, luego la reacción será: $11.SO^2 + 7.SH^2 + H^2O = S^3O^6H^2 + S^4O^6H^2 + S^5O^6H^2 + 3.S^2 + 5.H^2O$. (II) *Reacción mínima.*

Si tomáramos $u = 3$, $v = 5$, $w = 3$ y calculáramos m y n, eligiendo para estos últimos su menor valor algebraico, resultaría $x = 33$, $y = 16$, $z = 1$, $u = 2$, $v = 5$, $w = 3$, $r = 4$, $t = 7$ y la reacción se formularía:

$$33.SO^2 + 16.SH^2 + H^2O = 2.S^3O^6H^2 + 5.S^4O^6H^2$$
$$+ 3.S^5O^6H^2 + 4.S^2 + 7.H^2O \quad \text{(III)}$$

que es otra de las innumerables maneras en que podemos expresarla.

Advirtamos que, aun habiendo podido indicar racionalmente los fenómenos principales que ocurren en la reacción que nos ocupa, los resultados a que hemos llegado no son irrefragables o incontrovertibles del punto de vista de la química.

La fórmula (II), p. ej., expresa que si mezclamos 11 moléculas de gas sulfuroso con 7 de gas sulfhídrico previamente humedecidas con *una* de agua, o haciendo llegar aquéllas a un medio húmedo en este último grado, podemos obtener, (sin posibilidad de poder afirmar que obtengamos) una mezcla en proporciones equimoleculares de los tres ácidos tiónicos, tri, tetra y penta. Esta duda surge en nuestro espíritu por causa de la reconocida inestabilidad de los ácidos de la serie tiónica, originando entre otros productos ese ácido sulfúrico de que habla Moissan.

Pero, aun prescindiendo de las reacciones secundarias a que puede estar sometido un proceso químico, debemos conservar un estado de *duda espectante,* cuando las reacciones establecidas desde el punto de vista matemático han provenido de un sistema de ecuaciones *más que indeterminado,* y tal que las *inecuaciones de condición* no hayan permitido determinar *límites estrechos* entre los que *fluya* el valor de las *variables.* Este ha sido nuestro caso especialmente al tratar de la reacción de Wackenroder.

Mas esa *espectación* terminará en el momento que el *análisis químico* pueda esclarecernos acerca de las proporciones relativas entre las materias reaccionantes y las respectivas a las originadas por la reacción. Conseguido este *desideratum* estaremos en el caso de *disminuir* el *grado de indeterminación* del *sistema* por la introducción en él de *nuevas relaciones,* y con ello, las resultancias acrecerán sus probabilidades de exactitud.

Las fórmulas (II) o (III) que acabamos de obtener indican un modo de producción de los ácidos tiónicos, pero no todos los productos que la experiencia manifiesta que se originan en la compleja reacción de Wackenroder. Consideraremos, por tanto, aquellos como representantes de *una fase* del proceso.

Trataremos ahora de explicarnos la formación de los ácidos *hiposulfuroso,* $S^2O^3H^2$, *hidrosulfuroso,* SO^2H^2 y *sulfúrico* SO^4H^2, que son *otros* de los variados cuerpos que produce la reacción. Admitiendo, como Wurtz (II), que intervenga el azufre — S en la producción de algunos de ellos ($S^2O^3H^2$) hemos sido inducidos á escribir la reacción simbólica de la *segunda fase* de este modo:

$$x.SO^2 + y.SH^2 + z.S^2 + u.H^2O = v.S^2O^3H^2 + w.SO^2H^2 + r.SO^4H^2 + s.S^2 + t.H^2O \quad (2^a \textit{ fase}).$$

Deduciendo y simplificando las ecuaciones atómicas tenemos el sistema A:

$$\mathrm{A}\begin{cases} x + y + 2z \quad - 2v - w - r - 2s = \quad = 0 & (1) \text{ ee.—S.} \\ 2x \quad + u - 3v - 2w - 4r \quad - t = 0 & (2) \text{ ee.—O.} \\ y \quad + u - v - w - r \quad - t = 0 & (3) \text{ ee.sim. H.} \end{cases}$$

Eliminamos la u en A y desaparece también la t [entre (2) y (3)].

$$2x - y - 2v - w - 3r = 0 \quad \textit{(Ecuación resultante)}$$

El nuevo sistema equivalente B, lo escribimos:

$$
\mathrm{B}\left\{\begin{array}{l}
y+u-v-w-r-t=0 \quad (1 \\
\overline{\qquad\qquad} \\
\mathrm{B}'\left\{\begin{array}{lll}
x+y+2z & -2v-w-r-2s=0 & (1) \\
2x-y & -2v-w-3r \quad\;\; =0 & (2)
\end{array}\right.
\end{array}\right.
$$

En el sistema reducido B', eliminamos la y por vía de suma;

$$3x+2z-4v-2w-4r-2s=0 \quad \textit{(Ecuación resultante)}$$

Esta ecuación manifiesta que x es par $x=2x'$, y eso permite simplificar la ecuación (e. r.) $3x'+z-2v-w-2r-s=0$ *ecuación final.* La escribiremos, $3x'-2v=w+2r+s-z=k$. Ella se satisface por el valor común $x'=k$, $v=k$, e introduciendo los valores generales, resultará:

$x'=w+2r+s-z+2m$, $v=w+2r+s-z+3m$. $x=2x'$.

Ahora, de la (1) o de la (2) sacamos y. Tomando la (2) es $y=4x'-2v-w-3r$, en la que practicando la substitución de x' por su valor y de v por su correspondiente, se obtiene después de reducir: $y=w+r+2s-2z+2m$.

De la (1 de B, (la separada) sale: $u-t=v+w+r-y$ en la que poniendo por v e y sus valores y reduciendo, viene: $u-t=w+2r-s+z+m=k'$ la que se satisface por $u=2k'$, $t=k'$, en cuyas expresiones definitivas podemos introducir o no una nueva indeterminada n; resulta introduciéndola:

$u=2w+4r-2s+2z+2m+n$, $t=w+2r-s+z+m+n$.

Escribiendo las incógnitas por orden y expresando la condición para que sean positivas:

$$
\begin{array}{ll}
1) & x=w+2r+s-z+2m>0 \\
2) & x=2x' \\
3) & y=w+r+2s-2z+2m>0 \\
4) & z=z \\
5) & u=2w+4r-2s+2z+2m+n>0 \\
6) & v=w+2r+s-z+3m>0 \\
7) & w=w, \quad r=r, \quad s=s \\
8) & t=w+2r-s+z+m+n>0
\end{array}
$$

$$m>-\frac{1}{2}[w+2r+s-z] \text{ (a) } m>-\frac{1}{2}.3;\ m>-\frac{3}{2}\geqq-1 \text{ (a')}$$

$$m>-\frac{1}{2}[w+r+2s-2z] \text{ (b) } m>-\frac{1}{2}.2;\ m>-1 \quad \text{(b')}$$

$$m>-\frac{1}{3}[w+2r+s-z] \text{ (c) } m>-\frac{1}{3}.3;\ m>-1 \quad \text{(c')}$$

Resultan iguales los límites de m para (b') y (c'), como era fácil prever, y los más convenientes.

Si atribuimos a las variables arbitrarias w, r, s, z el valor común 1, $[w=r=s=z=1]$ los límites de m asumen los valores (a'), (b'), (c').

Resulta, pues, que en la hipótesis $w = 1$, $r = 1$, $s = 1$, $z = 1$, podemos asignar a m desde el valor cero, cualquiera otro positivo: $m = 0, 1, 2, 3, 4 \ldots\ldots$

Si elegimos el valor *cero*, viene, para las funciones, suponiendo $n = 0$:

$x' = 1 + 2 + 1 - 1 = 3$; $x = 2x' = 2.3 = 6$; $y = 1 + 1 - 2 - 2 + 0 = 2$, $z = 1$, $u = 2 + 4 - 2 + 2 + 2.0 + 0 = 6$, $v = 1 + 2 + 1 - 1 + 3.0 = 3$, $w = 1$, $r = 1$, $s = 1$, $t = 1 + 2 - 1 + 1 + 0 + 0 = 3$.

Y por tanto, uno de los varios modos de formular la reacción de la *2ª fase*, es:

$$6.SO^2 + 2.SH^2 + S^2 + 6.H^2O = 3.S^2O^3H^2 + SO^2H^2 + SO^4H^2 + S^2 + 3H^2O. \quad [\text{II } \textit{fase}].$$

En virtud de ser iguales las cantidades de *azufre* en uno y otro miembro de la igualdad, parece que el azufre precipitado no tome parte en la reacción.

A causa de que la inecuaciones 1), 3), 5), 6) y 8) contienen la s y la x con diferente signo entre ellas, hemos efectuado su eliminación con objeto de ver si se podía obtener alguna relación utilizable entre algunas incógnitas. Desgraciadamente no se ha conseguido reducir el grado de indeterminación del sistema.

Indicaremos la marcha por si algún analista desea emprender la investigación:

Eliminando entre la 1).2 y la 3) se obtuvo:

$$4w + 8r + 6m + n > 0 \quad (1.2,3)$$

» » 1) y 5) se obtuvo:

$$2w + 4r + 3m + n > 0 \quad (1,5)$$

» » 2) y la 3) se obtuvo:

$$3w + 5r + 4m + n > 0 \quad (2,3)$$

» » 4) y la 5) se obtuvo:

$$2w + 4r + 4m + n > 0 \quad (4,5)$$

Pudiera obtenerse alguna otra inecuación de la misma forma, además si se supone $n = 0$, en lo que no hay absurdo, la (1.2,3) equivale a la (1,5), y la última (4,5) es: $w + 2r + 2m > 0$, la que, bajo la hipótesis, $w = 1$, $r = 1$, daría $2m > -3$; $m > -\frac{3}{2}$ que es el límite (d'). En fin, nada seguro podemos concluir acerca de los valores relativos de w y r.

También sería aventurado deducir de la [II *fase*] que el azufre primitivamente precipitado no toma parte en la reacción ulterior, pues que debiendo verificarse esa igualdad de varios modos, acaso existiese alguno en que los coeficientes z y s del *azufre* en uno y otro miembro no fueran iguales. Y en efecto, como estos reciben valores arbitrarios si atribuimos a z el valor 1 y a s el 2 manteniendo en los demás la hipótesis anterior $w = 1$, $r = 1$, $z = 1$,

$m = 0$, $[s = 2]$, se obtiene, por la substitución en las funciones de esas variables:

$$8.SO^2 + 4.SH^2 + S^2 + 4.H^2O = 4.S^2O^3H^2 + SO^2H^2 + SO^4H^2 + 2S^2 + 2H^2O \quad (III),$$

igualdad de la que sólo podemos concluir que se precipita más azufre, originado por la descomposición de los gases, pareciendo que *el azufre del primer miembro no interviene en la reacción.*

Pero, si, por el contrario, atribuimos a z el valor 2 y a s el 1, y suponemos $w = r = s = 1$, $z = 2$, calculando los límites de m, hallamos que el mínimo que podemos atribuirle es 1, $m = 1$, siendo, como antes, $n = 0$. Calculando los coeficientes se halla $x = 8$, $y = 2$, $z = 2$, $u = 10$, $v = 5$, $w = 1$, $r = 1$, $s = 1$, $t = 5$, con lo que la reacción deviene:

$$8.SO^2 + 2.SH^2 + 2.S^2 + 10.H^2O = 5.S^2O^3H^2 + SO^2H^2 + SO^4H^2 + S^2 + 5.H^2O \quad (IV).$$

y esta fórmula nos diría: que *parte del azufre precipitado interviene en la reacción.* ¿Cómo conciliar estas dos conclusiones contradictorias al parecer?

Creemos que el medio teóricamente posible consistiría en expresar z y s, coeficientes del azufre en uno y otro miembro de la igualdad química, como funciones de otras variables, o bien disponer la ecuación final a que llegamos:

$$3x' - 2v = w + 2r + s - z,$$

de modo que diera $s - z$ o $z - s$ como funciones de x', v, w y r, aunque este procedimiento nos parece menos recomendable.

Hemos seguido uno y otro (pareciendo que se equivalen en el algún modo de operar).

Partiendo del sistema A, se ha eliminado la y, lo que hace desaparecer la w y la t al propio tiempo, obteniéndose la ecuación resultante: $x + 2z - u - v - 2s + t = 0$.

Se ha formado el nuevo sistema B, y su reducido B', escribiendo:

$$B \begin{cases} y + u - v - w - r - t = 0 \quad (1 \\ \hline B' \begin{cases} 2x + u - 3v - 2w - 4r - t = 0 & (1) \\ x + 2z - u - v - 2s + t = 0 & (2) \end{cases} \end{cases}$$

Eliminando en B' la u desaparece también la t y se obtiene:

$$3x + 2z - 4v - 2w - 4r - 2s = 0 \quad \textit{Ecuación final.}$$

que prueba que x es de la forma $x = 2x'$, lo que permite simplificar la (e. f.): $3x' + z - 2v - w - 2r - s = 0$, ecuación final que escribiremos así:

$z - s = - 3x' + 2v + w + 2r = k$, ecuación que se satisface por $z = 2k$, $s = k$, es decir, por $z = - 6x' + 4v + 2w + 4r + m$; $s = - 3x' + 2v + w + 2r + m$.

De la (2) de B′ se saca $t - u = -2x' - 2z + v + 2s$. Operando las convenientes substituciones se llega a $t - u = 4x' - 3v - 2w - 4r$, de donde, como antes, sale: $t = 8x' - 6v - 4w - 8r + n$, $u = 4x' - 3v - 2w - 4r + n$.

De la 1) sacamos $y = v + w + r + t - u$, que al fin viene a ser:
$$y = 4x' - 2v - w - 3r.$$

Estableciendo la condición para que las incógnitas sean positivas:

1) $x = 2x' > 0$; $x' > 0$.

2) $y = 4x' - 2v - w - 3r > 0$; $4x' > 2v + w + r$.

3) $z = -6x' + 4v + 2w + 4r + m > 0$; $m > 6x' - 4v - 2w - 4r$.
$m > 12 - 4 - 2 - 4$; $m > 2$.

Si asignamos los valores $x' = 2$, $v = 1$, $w = 1$, $r = 1$, y los límites de m y n serán: $m > 2$, $n > 2$.

4) $u = 4x' - 3v - 2w - 4r + n > 0$; $n > -4x' + 3v + 2w + 4r$.
$n > -8 + 3 + 2 + 4$; $n > 1$.
$v = v$, $w = w$, $r = r > 0$.

5) $s = -3x' + 2v + w + 2r + m > 0$; $m > 3x' - 2v - w - 2r$.
$m > 6 - 2 - 1 - 2$; $m > 1$.

6) $t = 8x' - 6v - 4w - 8r + n > 0$; $n > -8x' + 6v + 4w + 8r$.
$n > -16 + 6 + 4 + 8$; $n > +2$.

Podremos, por tanto, hacer $x' = 2$, $v = 1$, $w = 1$, $r = 1$, $m = 3$, $n = 3$, p. ej., resultado: $x = 2.2 = 4$, $y = 2$, $z = 1$, $u = 2$, $v = 1$, $w = 1$, $r = 1$, $s = 2$, $t = 1$ y la reacción es: $4SO^2 + 2SH^2 + S^2 + 2H^2O = S^2O^3H^2 + SO^2H^2 + SO^4H^2 + 2.S^2 + H^2O$ (V) fórmula de la misma especie que la (III). Tratando de ver si esta duda podría ser resuelta por el análisis algebraico hemos procedido todavía de este modo. En las ecuaciones del sistema A, hemos eliminado la w entre (1) y (3), y luego entre (1) y (2), llegando al sistema B y su reducido B′.

$$\mathrm{B}\begin{cases} y + u - v - w - r - t = 0 \quad (1 \\ \mathrm{B'}\begin{cases} x + 2z - u - v - 2s + t = 0 & (1) \\ 2y + 4z - u - v + 2r - 4s + t = 0 & (2) \end{cases} \end{cases}$$

En éste se eliminó la t con lo que desaparecen u y v, llegándose a la ecuación final $x - 2y - 2z - 2r + 2s = 0$ que por ser $x = 2x'$ permite escribirla, $x' - y - z - r + s = 0$; $s - y = z + r - x'$ de donde $s = 2z + 2r - 2x' + m$, $y = z + r - x' + m$.

De la (2) se saca $t - u = v + 4s - 2r - 2y - 4z$ que por substitución de los valores de x e y se convierten en $t = 4z + 2v + 8r - 12x' + 4m + n$, $u = 2z + v + 4r - 6x' + 2m + n$. De la 1) se obtiene $w = y + u - v - r - t$ que deviene $w = 5x' - z - 2v - 4r - m$. Y si se escriben las funciones por orden y se someten a la condición de ser positivas, tendremos:

$x = 2x' > 0.$
$y = -x' + z + r + m > 0 \ldots\ldots m > -(-x' + z + r)$ (a).
$z = z > 0.$
$u = -6x' + 2z + v + 4r + 2m + n > 0.$
$v = v > 0;\ r = r > 0.$
$w = 5x' - z - 2v - 4r - m > 0;\ -m > -(5x' - z - 2v - 4r);\ m < 5x' - z - 2v - 4r$ (b).
$s = -2x' + 2z + 2r + m > 0;\ m > -(-2x' + 2z + 2r)$ (c),
$t = -12x' + 4z + 2v + 8r + 4m + n > 0.$

Suponiendo $x' = 3$, $z = 2$, $v = 1$, $r = 1$, resulta (a') $m > -(-3 + 2 + 1)$; $m > 0$ (b') $m < (5.3 - 2 - 2 - 4)$, $m < 7$; (c') $m > -(-2.3 + 2.2 + 2.1)$; $m > 0$.

Podemos, pues, dar a m los valores 1, 2, 3 .... 6; ....
Si elegimos para m el valor 1, resulta:

$u = -6.3 + 2.2 + 1 + 4.1 + 2.1 + n > 0$ o sea $-7 + n > 0$; $n > 7$.
$t = -12.3 + 4.2 + 2.1 + 8.1 + 4.1 + n > 0$ o sea $-14 + n > 0$; $n > 14$.

Ponemos $x' = 3$, $z = 2$, $v = 1$, $r = 1$, $m = 1$, $n = 15$ y se obtiene: $x = 2.3 = 6$, $y = 1$, $z = 2$, $u = 8$, $v = 1$, $w = 4$, $r = 1$, $s = 1$, $t = 1$ y la reacción se escribirá

$6.SO^2 + SH^2 + 2S^2 + 8H^2O = S^2O^3H^2 + 6SO^2H^2 + SO^4H^2 + S^2 + H^2O$ (VI).

Esta reacción es de la especie de la (IV).
Pero si asignamos a las variables los valores siguientes:

$x' = 2$, $z = 2$, $v = 1$, $r = 1$, $m = 1$, $n = 3$, se obtiene para los coeficientes: $x = 4$, $y = 2$, $z = 2$, $u = 2$, $v = 1$, $w = 1$, $r = 1$, $s = 3$, $t = 1$, y la reacción deviene: $4SO^2 + 2SH^2 + 2H^2O + 2S^2 = S^2O^3H^2 + SO^2H^2 + SO^4H^2 + 3S^2 + H^2O$ (VII).

Fórmula de la misma especie que la (V).
Parece, pues, que el mero analisis algebraico sea impotente para esclarecer esta duda. Debemos, por tanto, invocar la ayuda del análisis químico.
Por otra parte, no debe olvidarse que en realidad ocurren simultáneamente, o al menos en el mismo medio, las reacciones de las que hemos llamado primera y segunda *fase,* y que no hay argumento que autorice a suponer, y menos a afirmar, que sólo han de formarse en cada caso las substancias respectivas de cada segundo miembro. Entiéndase que lo dicho es sólo una explicación *probable,* de los complicados fenómenos que se originan en esta reacción que hemos llamado de Wackenroder, fenómenos que otros químicos, como queda dicho, han ido esclareciendo, si bien ninguno, que sepamos, haya intentado dar de aquella una explicación en conjunto. Será este esfuerzo nuestro acaso la primera tenta-

tiva para reducir a sistema orgánico la interpretación analítica de reacción tan compleja y, como tal tentativa, admitimos que la explicación dada pueda no pasar de una simple ***probabilidad.*** (*)

Estudiemos ahora una reacción orgánica, a saber: el desdoblamiento del ácido ***pipérico*** con la ***potasa*** en fusión en ácidos ***protocatéquico, oxálico, carbónico, acético*** e ***hidrógeno.*** En Wurtz — P — S^t — pag. 1217, tomo II, 2ª parte, se halla formulada así:

$$C^{12}H^{10}O^4 + 8.H^2O = C^7H^6O^4 + C^2H^2O^4 + C^2H^4O^2 + CO^2 + 7H^2$$

A. pipérico	Agua	A. protocatéquico	A. oxálico	A. acético	G. carbóbónico	Hidrógeno

Escribiremos la ecuación simbólica:

$x.C^{12}H^{10}O^4 + y.H^2O = z.C^7H^6O^4 + u.C^2H^2O^4 + v.C^2H^4O^2 + w.CO^2 + t.H^2$. (I) ***R. simbólica.***

De la que derivan las siguientes ecuaciones atómicas:

1) $12x = 7z + 2u + 2v + w$ ec. del C.
2) $10x + 2y = 6z + 2u + 4v + 2t$ ec. del H.
3) $4x + y = 4z + 4u + 2v + 2w$ ec. del O.

Según la 3) y debe ser de la forma $2y'$, $y = 2y'$, de modo que el sistema puede escribirse como lo está en A.

$$A \begin{cases} 12x. \quad - 7z - 2u - 2v - w = 0 & (1) \\ 5x + 2y' - 3z - u - 2v - t = 0 & (2) \\ 2x + y' - 2z - 2u - v - w = 0 & (3) \end{cases}$$

En él elimino w entre (1) y (3), y sale:

$$10x - y' - 5z - v = 0 \quad \textit{(Ecuación resultante)}$$

El nuevo sistema equivalente B, es:

$$B \begin{cases} 2x + y' - 2z - 2u - v - w = 0 & (1 \\ B' \begin{cases} 5x + 2y' - 3z - u - 2v - t = 0 & (1) \\ 10x - y' - 5z \quad - v = 0 & (2) \end{cases} \end{cases}$$

En el reducido B′ eliminamos la v.

$$\begin{array}{ll} 5x + 2y' - 3z - u - 2v - t = 0 & (1). \\ 20x - 2y' - 10z \quad - 2v \quad = 0 & (2).2. \\ \hline 15x - 4y' - 7z + u \quad + t = 0 & \textit{(Ecuación resultante)} \end{array}$$

Esa ecuación resultante, que es la *final,* podemos escribirla: $15x - 7z = 4y' - u - t = k$ (a) la que se verifica por $x = k$, $z = 2k$, es decir, por $x = 4y' - u - t$, $z = 8y' - 2u - 2t$ y, por tanto, los valores generales serán: $x = 4y' - u - t + 7m$, $z = 8y' - 2u - 2t + 15m$.

(*) Nota. — Apoyándonos en el ***principio de la independencia de las reacciones*** hemos logrado formular muy satisfactoriamente esta reacción que llamamos de Wackenroder. Al principio de este trabajo no conocíamos ese fecundo principio que simplifica notablemente el cálculo de los coeficientes. Aparecerá en los « Anales de la Sociedad Científica Argentina » dentro de pocos meses y acaso en alguna otra publicación.

Ahora de la (2) de B' sacamos $v = 10x - y' - 5z = -y' + 10[4y' - u - t + 7m] - 5[8y' - 2u - 2t + 15m]$, resultando después de reducir $v = -y' - 5m$.

De la 1) de B sale w, $w = 2x + y' - 2z - 2u - v$.

$$w = 2[4y' - u - t + 7m] + y' - 2[8y' - 2u - 2t + 15m] - 2u - [-y' - 5m] = -6y' + 2t - 11m.$$

Escribiendo las funciones por orden y sometiéndolas a la condición de ser positivas, viene:

$$x = 4y' - u - t + 7m > 0;\ 7m > u + t - 4y';$$
$$m > \frac{1}{7}[u + t - 4y'] \quad (a).$$
$$y = 2y',\ y' > 0.$$
$$z = 8y' - 2u - 2t + 15m > 0;\ 15m > 2u + 2t - 8y';$$
$$m > \frac{2}{15}[u + t - 4y'] \quad (b).$$
$$u = u > 0.$$
$$v = -y' - 5m > 0;\ -5m > y';\ -m > \frac{1}{5}y';\ m < -\frac{1}{5}y' \quad (c)$$
$$w = -6y' + 2t - 11m > 0;\ -11m > -2t + 6y';$$
$$-m > -2\frac{[t - 3y']}{11};\ m < \frac{2}{11}[t - 3y'] \quad (d).$$
$$t = t > 0.$$

En lugar de asignar ahora a u, t, y' valores arbitrarios para calcular los límites de m y deducir en seguida los valores de x, y, z, v y w es más conveniente investigar por medio de las desigualdades (a), (b), (c), (d) si podría hallarse alguna relación entre las variables. He aquí como debe procederse.

Podemos comparar (a) y (b) sucesivamente con (c) y luego (a) y (b) con (d). Como (a) y (b) son límites inferiores de m y (c) y (d) superiores, debe tenerse:

$$\frac{1}{7}[u + t - 4y'] < -\frac{1}{5}y';\ 5[u + t - 4y'] < -7y';$$
$$5(u + t) < 13y';\ 5u + 5t < 13y' \quad (a, c).$$
$$\frac{2}{15}[u + t - 4y'] < -\frac{1}{5}y';\ 2[u + t - 4y'] < -3y';$$
$$2(u + t) < 5y';\ 2u + 2t < 5y' \quad (b, c).$$
$$\frac{1}{7}[u + t - 4y'] < \frac{2}{11}[t - 3y'];\ 11[u + t - 4y'] < 14[t - 3y'];$$
$$11u - 3t < 2y' \quad (a, d)$$
$$\frac{2}{15}[u + t - 4y'] < \frac{2}{11}(t - 3y');\ 11[u + t - 4y'] < 15[t - 3y'];$$
$$11u - 4t < -y' \quad (b, d)$$

Desechando la (a, c) por ser más ventajosa la (b, c) eliminaremos la t entre las restantes:

$$\left\{\begin{array}{l} 2u + 2t < 5y' \\ 11u - 3t < 2y' \end{array}\right. \left|\begin{array}{l} 6u + 6t < 15y' \\ 22u - 6t < 4y' \end{array}\right\} 28u < 19y'; \quad y' > \frac{28}{19}u \qquad (1).$$

$$\begin{array}{l} 2u + 2t < 5y' \\ 11u - 4t < -y' \end{array} \left|\begin{array}{l} 8u + 8t < 20y' \\ 22u - 8t < -2y' \end{array}\right\} 30u < 18y'; \quad y' > \frac{15}{9}u \qquad (2).$$

Eliminando ahora la y' entre las dos últimas, viene:

$$\begin{array}{l} 11u - 3t < 2y' \\ 11u - 4t < -y' \end{array} \left|\begin{array}{l} 11u - 3t < 2y' \\ 22u - 8t < -2y' \end{array}\right| \begin{array}{l} 33u - 11t < 0 \\ 3u - t < 0 \end{array}; \quad t > 3u \qquad (3).$$

Eligiendo para límite inferior de y' la (2), que es la más conveniente, se ve que para $u = 1$, el mínimo valor atribuible a y' es 2, pues debe ser entero, sin que esté limitado el máximo. Podrá hacerse $u = 1$, $y' = 2, 3, 3, 4, 5\ldots$

El valor correspondiente de t sería, para $u = 1$, $y' = 2, 3, 4, \ldots$; $t = 4, 5, 6\ldots$

Los valores adoptados deben ser tales que comprendan algún número entero y negativo entre los límites de m. Si elegimos para u el valor 1, para y el 3 y para t el 5 el límite (a) será $m > \frac{1}{7}[1 + 5 - 4.3]$ $m > -\frac{7}{7}$; $m > -1$

el límite (c) será $m < -\frac{1}{5}.3$, $m < -\frac{3}{5}$.

Pongamos $u = 1$, $t = 6$, $y' = 4$, será el límite (a) $m > \frac{1}{7}[1 + 6 - 4.4] = m > -\frac{9}{7}$; $m \geqq -1$.

El límite (d) sería $m < \frac{2}{11}[6 - 4.4]$ $m < \frac{-20}{11}$, vemos que son límites contradictorios.

Pongamos $u = 1$, $t = 7, y' = 4$; el límite (a) da $m > \frac{1}{7}[1 + 7 - 4.4]$; $m > -\frac{8}{7}$; $m \geqq -1$ el límite (e) da $m < -\frac{1}{5}4$, $m < -\frac{4}{5}$; $m \leqq -1$. El límite (d) da $m < \frac{2}{11}(7 - 12)$, $m < \frac{-10}{10}$.

Se advierte que entre los límites (a) y (c), o (a) y (d) está comprendido el valor entero -1, luego $u = 1$, $t = 7, y' = 4$, $m = -1$ son valores adecuados para verificar la igualdad química.

$x = 4.4 - 1 - 7 - 7 = 1, y = 2y' = 2 \cdot 4 = 8$, $z = 8.4 - 2.1 - 2.7 - 15 = 1$, $u = 1$, $v = -4 - 5(-1) = 1$, $w = -6.4 + 2.7 - 11(-1) = 1$. La reacción será:

$$C^{12}H^{10}O^{4} + 8.H^{2}O = C^{7}H^{6}O^{4} + C^{2}H^{2}O^{4} + C^{2}H^{4}O^{2} + CO^{2} + 7.H^{2}.$$

A veces es posible reducir el grado de indeterminación del sistema. En este caso, por ejemplo, pudiera haberse introducido el potasio del hidrato, lo que hubiera producido una ecuación más; o bien, reparando en que basta, para que se verifique la reacción, que se descomponga una sola molécula de ácido pipérico, la que no puede dar origen más que a otra de ácido protocatéquico, porque no habría suficiente carbono, hidrógeno y oxígeno para dos (según la composición de éste), se advertiría que se reducen a la unidad, *dos* coeficientes por lo pronto. Así en las ecuaciones del sistema A, se conocerían x y z (iguales a la unidad), resultando un sistema simplemente indeterminado que ni aun habría necesidad de resolver. Mas en los casos en que no se ve la posibilidad de esa reducción, conviene seguir la marcha general indicada *in extenso* en éste y otros ejemplos anteriormente tratados. Y ni aun debe arredrarnos la pesadez o dificultad de los cálculos, porque cuando ellos resulten laboriosos o complicados, puede adoptarse otra marcha en la eliminación que generalmente obvia dificultades.

Queda demostrada la posibilidad de formular toda especie de reacciones químicas mediante el empleo del análisis algebraico. Digamos también que hay conveniencia en verificarlo así, bien en el caso de ser grandes y diversos los coeficientes, lo que dificulta su retención, bien cuando nos propongamos conocer en todos sus detalles las circunstancias que ofrece una reacción determinada con objeto de obtener de ella todas las ventajas posibles.

Resumiremos ahora en unos cuantos preceptos la teoría desarrollada:

1º La formulación de un *proceso químico* estriba en el *conocimiento,* suministrado por la *experiencia* de las *substancias reaccionantes* y de las *producidas* por la *reacción.*

2º Deben conocerse perfectamente las fórmulas químicas de las substancias, conviniendo expresarlas según la notación, seguida hoy universalmente, de la teoría unitaria.

3º Formulada la reacción simbólica con coeficientes indeterminados representados por las últimas letras del alfabeto, para recordarnos que son valores *desconocidos* y de naturaleza *entera,* pasaremos a deducir las *ecuaciones atómicas.*

4º Estas son en igual número que el de cuerpos simples distintos entran en el el primer miembro de la reacción simbólica, ya entren ellos libres, ya combinados.

5º Las *incógnitas son tantas como términos o como substancias entren y se produzcan por la acción.*

6º El *sistema de ecuaciones obtenido* puede contener *más ecuaciones que incógnitas* o al contrario *más incógnitas que ecuaciones,* siendo menos común que *incógnitas* y *ecuaciones* sean en *número igual.*

7º En el caso de haber *más ecuaciones que incógnitas*, una o más de las primeras serán iguales o equivalentes. Deséchanse las repetidas no dejando más en el sistema que las ecuaciones aparentemente distintas.

8º Resuélvanse estas ecuaciones, y sus valores algebraicos vendrán en este caso dados en términos de una de las incógnitas que quedará indeterminada y a la que atribuiremos valores enteros. [§ II. Ejemplos 1º y 2º].

9º Si en el sistema simplificado hay tantas ecuaciones aparentemente como incógnitas procédase del mismo modo que se dice en el número anterior. [§ III. Ejemplo 1º y 4º].

10º Si el número de las ecuaciones fuera inferior en una unidad al de incógnitas, la operación se sigue del mismo modo que el indicado en el 8º y 9º preceptos. [§ IV. Ejemplos 1º y 4º],

11º Las *reacciones químicas* dan *origen* siempre a *sistemas indeterminados,* pudiendo ser *simplemente indeterminados* o *más que indeterminados.*

12º Los simplemente indeterminados se resuelven como queda dicho; en los más que indeterminados distinguimos varios casos para mayor claridad.

13º Cuando el sistema contiene *dos incógnitas más que ecuaciones,* la ecuación final contiene tres *incógnitas* y una *indeterminada* que se introduce, la cual recibe valores enteros solamente, pudiendo, en algunos casos, recibir el valor cero. [§ V. Ejemplos 1º y 4º A.].

14º Cuando *el sistema contiene tres incógnitas más que ecuaciones,* las incógnitas vienen dadas en función de dos y de una indeterminada generalmente. En tal caso conviene investigar si de los valores límites de ésta puede deducirse alguna relación entre las variables que permita limitar el número de las soluciones. [§ VI. B 1º y 4º].

15º Si el sistema contiene *cuatro* o *más incógnitas* que *ecuaciones,* el procedimiento es el mismo, pero en tal caso conviene examinar atentamente la reacción con objeto de ver si hay indicios de que pueda disminuirse el grado de indeterminación del sistema. En el caso de que esto no sea factible, ensáyense varias marchas en la eliminación, por si alguna conduce a resultados más fáciles o a desigualdades tales, que permitan hacer desaparecer alguna o algunas incógnitas y determinar relaciones entre las restantes. [B. Ejemplos 2º y 3º y el último tratado].

Del análisis que hemos verificado podemos decucir algunas consecuencias:

1ª La mayor parte de las reacciones corrientes de la química pueden formularse sin dificultad, pues pertenecen a sistemas *propiamente indeterminados.*

2ª Las que dan origen a sistemas *más que indeterminados* no ofrecen, por lo común, la complejidad que se advierte en algunos de nuestros ejemplos del grupo B, por ejemplo, los que intencionalmente se han elegido entre los más complicados que puedan ocurrir.

3ª La doctrina que de ellos se desprende, ha sido aplicada a un caso de investigación original, cual es el que ofrecemos con algunos detalles en la compleja, y mal formulada hasta ahora, reacción de Wackenroder.

4ª La inspección de los ejemplos del § V, grupos A y B, prueban que una reacción química que da origen a un sistema *más* *que indeterminado* puede formularse de muchas maneras, y que entre ellas hay alguna más ventajosa que las demás, pues que permite obtener mayor rendimiento del producto que se desea preparar. Pudiera llamarse a esa reacción la de *máximo rendimiento.*

5ª Por los mismos ejemplos se ve también que puede anularse a veces algunos coeficientes, o aumentar unos a expensas de otros, todo lo cual, si pudiera realizarse prácticamente, sería de incalculable ventaja para la química industrial, puesto que en algunos casos (no afirmamos que siempre), se podrían obtener como productos secundarios aquellos que ofrecieran más aplicaciones o gozaran de mejores precios. En metalurgia, por ejemplo, no serían indiferentes las reacciones (1), (2) o (3) del § V, A 1º, porque proponiéndonos obtener *óxido de plomo,* para ulteriormente beneficiar el *metal,* la (1) transforma en *óxido* la *mitad* del sulfuro solamente, mientras que la (2) transforma las *dos terceras* partes. La descomposición del *sulfato de plomo* en la (1) por ser éste doble que en la (2), ocasionará mayor gasto de carbón en aquella, y el doble perjuicio, *menor rendimiento* y *mayor gasto.* Resultaría así más conveniente operar según la (2), y aun pueden hallarse fórmulas que proporcionen mayor rinde.

6ª Estas resultancias deben llamar la atención de los químicos prácticos e inducirlos a verificar experimentos en sus laboratorios o fábricas; y no deben desmayar porque al principio no sean halagüeños los resultados, pues que *perseverar* es *vencer.* Poniendo a contribución los recursos de la ciencia moderna, puede que triunfen, si tienen en cuenta cuantas circunstancias intervienen y modifican las reacciones; v. g. la temperatura, presión, masa, concentración, etc. Variando metódicamente estas y otras causas modificantes de la *afinidad,* acaso se lleguen a realizar estas previsiones del cálculo.

No faltan en la *ciencia* ejemplos probatorios. Adams y Leverrier hallaron nada menos que el planeta *Neptuno* en los *puntos de sus plumas;* y un analista encontró la *refracción cónica* analizando fórmulas matemáticas. Nada de eso podremos hacer nosotros, así como tampoco llevar a buen término la investigación *a priori* del procedimiento que conduzca a las reacciones de *máximo rendimiento.* Entendemos que ella dependerá de una aplicación, pero no fácil, del cálculo diferencial, a las expresiones analíticas que determinen cada coeficiente general. Invocamos en nuestro auxilio los buenos oficios de los aventajados geómetras argentinos, pues la empresa sobrepasa en mucho nuestra preparación matemática. El bagaje científico es pobre, escaso y viejo, con él hemos cargado nuestras *alforjas de ignaro labriego,* cultivador a ratos de una simple *parcela* del *extenso campo* de la *Química matemática.*

ANGEL PÉREZ HERNÁNDEZ.

Araoz 2432.

Buenos Aires, Marzo de 1915.