

REVISTA  
DE LA  
**ACADEMIA DE CIENCIAS**  
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES  
DE  
ZARAGOZA

SERIE 2.<sup>a</sup>

TOMO X

FASCICULO 2.<sup>o</sup>



1955

## ÍNDICE

	Pág.
<i>Aspectos de la lucha química contra las plagas de insectos en agricultura, por AGUSTÍN ALFARO MORENO .....</i>	5
<i>Sobre tres cuprotiosulfatos complejos de bario, por CLEMENTE ROMERO y RAFAEL USÓN LACAL .....</i>	27
<i>Aportaciones al conocimiento del hidruro de alumino, por EGON WIBERG y RAFAEL USÓN .....</i>	35
<i>Sobre un cuprotiosulfato de estroncio, por JOSÉ MARÍA MIGUEL ARAQUISTAIN .....</i>	43
<i>Estudio del ioduro potásico como veneno en la catálisis de descomposición del peróxido de hidrógeno por un electroplatinisol, por GONZALO GONZÁLEZ-SALAZAR GALLART y ANTONIO ARA BLESÁ .....</i>	49
<i>Enriquecimiento de minerales de manganesa por el método de flotación, por JOSÉ FELIPE DE LEÓN RUIZ y JOSÉ MARÍA MIGUEL ARAQUISTAIN .....</i>	61
<i>Aplicaciones de la Pectinasa, por F. DUESO TELLO .....</i>	75
<i>La luz y la clorofila, por el R. P. JAIME PUJULA, S. J. ....</i>	85
<i>El dolor del parto es despertador del instinto materno, por el R. P. JAIME PUJULA, S. J. ....</i>	89
<i>La Ciencia verdad y la Ciencia hipotética, por el R. P. JAIME PUJULA, S. J. ....</i>	91

# ASPECTOS DE LA LUCHA QUÍMICA CONTRA LAS PLAGAS DE INSECTOS EN AGRICULTURA

LECCIÓN DESARROLLADA POR EL ACADÉMICO D. AGUSTÍN ALFARO MORENO EN LA SESIÓN INAUGURAL DEL CURSO 1955-56, CELEBRADA EL DÍA 11 DE DICIEMBRE DE 1955

EXCMOS. E ILMOS. SRES.:

ILMOS. SRES. ACADÉMICOS:

SEÑORAS Y SEÑORES:

Una norma de rotación establecida en esta Academia para las lecciones inaugurales de sus cursos de trabajo, confiere hoy al más modesto de sus miembros el honor y la responsabilidad de leer la que inicia el de 1955 a 1956.

En plena dedicación profesional a los estudios fitopatológicos, algunos aspectos de ellos que vienen alcanzando en los últimos años un considerable desarrollo y están teniendo precisas consecuencias económicas sobre la producción agrícola mundial y en la particular de cada país, va a constituir la materia de esta disertación, para la que confiamos mucho más en vuestra benevolencia que en nuestro acierto.

## LA LUCHA CONTRA LOS ENEMIGOS DE LAS PLANTAS ES UNA DERIVACION INDECLINABLE DEL CULTIVO DE ELLAS

La vida en la tierra se desenvuelve por sucesiones de equilibrios naturales que se modifican por las más variadas causas, los cuales el hombre ha tratado siempre de orientar, en la medida de sus posibilidades, hacia una finalidad que le fuese favorable.

En las primeras fases de su existencia se limita a aprovechar los frutos que la naturaleza le ofrece espontáneamente y a defenderse de los animales salvajes o peligrosos. Después somete a domesticidad y aprovechamiento utilitario a varios de esos animales, y más tarde inicia el cultivo de las plantas.

El éxito de su inteligencia sobre la naturaleza se hace cada vez más

preciso, pero ella se venga también del hombre. Los animales domésticos pierden su rusticidad y exigen cuidados especiales de sostenimiento que dan base al desarrollo de una medicina animal, la veterinaria. Las plantas pierden también estimables cualidades de resistencia al ser sacadas de sus condiciones naturales y se hace preciso luchar contra los enemigos que les van surgiendo, en cuantía y gravedad tanto mayor cuanto que la agricultura se hace más intensiva.

En un medio plenamente natural todos los seres, perjudiciales, útiles o indiferentes, están sometidos a la acción de un parasitismo también natural que, ejerciéndose independientemente de toda acción humana, es el resultado de una lenta evolución de esos equilibrios biológicos establecidos en el decurso de milenarios de años. Cuando un factor extraño, como es el cultivo de las plantas, aporta profundas modificaciones al medio natural primitivo y hace desaparecer un climax para sustituirlo por otro, caracterizado, como el actual, por la agrupación de monocultivos que ocupan inmensos territorios, todos los seres incapaces de adaptarse a este nuevo medio son rechazados con sus parásitos, comensales y satélites hacia limitadas zonas incultas, que son como estaciones de refugio. En cambio, los seres que ya eran parásitos de las plantas que se cultivan y los que se adaptan después al nuevo modo de ser de ellas, encuentran las más adecuadas condiciones para su persistencia.

El cultivo crea una gran asociación de individuos de la misma especie, que es la condición más favorable para el contagio y multiplicación de los agentes parasitarios; sitúa a las plantas en condiciones que distan de ser las óptimas para su desarrollo y, por consiguiente, para su resistencia; suprime la selección natural que en el estado silvestre lleva progresivamente á la eliminación de los individuos más sensibles, y aunque la selección artificial que el hombre practica tienda actualmente a la obtención de ciertas formas de resistencia, ha tenido durante muchos años una finalidad exclusivamente cultural, orientada hacia la mejora de la productividad de las plantas y de su precocidad; él crea también corrientes comerciales de distribución para las grandes masas de productos agrícolas, que son a la vez el vehículo de sus agentes parasitarios por todas las zonas en que sus condiciones hacen permisible su existencia, llegando así, paso a paso, a establecer una verdadera nivelación de floras y faunas. Como consecuencia natural de estas condiciones del cultivo ha adquirido el hecho fitopatológico una importancia tal, que llega a ser uno de los más potentes factores inhibidores de la producción y aun del comercio de productos agrícolas.

Durante cerca de dos millares de años la lucha contra la miseria de los hombres y de las plantas ha sido análoga en la ciudad y en el campo, y es a mediados del siglo XIX cuando los progresos de las ciencias físicas, químicas y biológicas, han permitido sustituir los procedimientos oscuros y empíricos por otros asentados en las más firmes bases científicas. La Entomología era hasta entonces casi exclusivamente una ciencia de carácter abstracto, que tantos consideraban como simple afición inofensiva y aun banal. Pero el riguroso trabajo hecho en tiempos pasados sobre nomen-

clatura, descripción e identificación de centenares de millares de especies, es lo que ha permitido después que, ante la aparición de grandes devastadores de los cultivos que hacen tambalear la economía de regiones enteras, tuvieran las aplicaciones de esta ciencia una intervención decisiva y provechosa, lo mismo que para la medicina humana y para la veterinaria.

La aparición de la filoxera de la vid en Francia en 1871, seguida de su rápida extensión por todo el viñedo europeo, poniendo en trance de desaparición el cultivo de la vid en nuestro continente, fué una de las primeras actuaciones de carácter aplicado a que se sometió a esa ciencia. El complejo ciclo biológico del insecto hubo de ser precisado en sus detalles, y los tratamientos químicos, todavía muy imperfectos, fueron aplicados de acuerdo con él. El problema directo de la lucha se resolvió casi con un fracaso, pero el estudio de la diferente sensibilidad de las variedades viníferas y americanas dió una solución a la continuidad del cultivo de la vid, aunque a costa de la reconstitución del viñedo sobre patrones de adecuada resistencia, operación de tal importancia económica que resultó para Francia, por ejemplo, en frase de VIALA, más cara que la guerra franco-prusiana de 1870.

Pero este resultado tuvo en otro aspecto consecuencias bien favorables. A causa de él se organizaron en Europa las primeras investigaciones sobre la lucha contra los insectos perjudiciales a la agricultura, las cuales han venido proporcionando desde entonces métodos de actuación cada vez más perfectos, en tanto que esos enemigos se hacen más numerosos y virulentos, más universales, como fruto amargo de un considerable desequilibrio entre la naturaleza y el progreso. A partir de entonces la ciencia del hombre ha tenido que emplearse en una lucha encarnizada y sin desmayos contra esos seres que le disputan las producciones de sus campos y bosques, invaden sus viviendas y le hacen víctima, y a los animales de que se sirve, de sus directos ataques y de las graves enfermedades que muchos de ellos transmiten.

Con los insectos son también los ácaros y los nematodos, los hongos, las bacterias y los virus los agentes determinantes de alteraciones en las plantas cultivadas, y entre unos y otros seres existen relaciones de coordinación, a veces tan estrechas, como las que muestran los virus y los hemípteros que les sirven de portadores, en las que el insecto no es siempre solamente el agente pasivo que vehiculiza al virus, sino que lo hace a veces selectivamente, con un marcado carácter de especificidad y aun multiplicándolo, al parecer, en algún caso, en su interior.

De todos ellos son los insectos los que mayor importancia tienen para el conjunto de nuestra agricultura, consecuencia de la particular situación geográfica de la Península Ibérica y de su complicada orografía, los cuales, sobre las producciones agrícolas españolas, causan un conjunto de daños que suponen anualmente la pérdida de varios millares de millones de pesetas.

La defensa contra estos enemigos de los cultivos se realiza según directrices de naturaleza varia: biológicas, psíquicas, físicas, culturales, me-

cánicas y químicas. Estas últimas son las que ocupan un primer lugar, tanto por su eficacia cuanto por la generalidad de sus aplicaciones, consumiéndose cada año en el mundo una cantidad impresionante de insecticidas y anticriptogámicos, la cual se encuentra en constante y progresivo crecimiento.

Hasta 1939 los agricultores contaban sólo para la lucha contra los insectos con algunas sustancias tóxicas de estructura química bastante sencilla y ciertos alcaloides y glucósidos extraídos de plantas de nuestra flora o de la tropical, como las piretrinas, la nicotina, la rotenona, la cuasia, la veratrina, etc. La lucha contra muchas especies de insectos resultaba imperfecta, costosa, difícil y de éxito tantas veces dudoso.

Las condiciones creadas por la última guerra mundial guiaron las investigaciones hacia el descubrimiento de productos con que sustituir a aquéllos que la contienda imposibilitaba adquirir o que su producción se encontraba en déficit con las exigencias de su empleo, y así ha surgido una química nueva que en el campo de la síntesis orgánica está logrando las más asombrosas realizaciones.

Hoy día se dispone ya de un conjunto de productos de síntesis que permiten actuar sobre la mayor parte de las cuestiones planteadas por la multiplicación de los enemigos de las plantas, pero su empleo entraña a su vez ciertos problemas, porque los nuevos productos no carecen tampoco de reproche. El insecticida o el anticriptogámico perfecto no existe, si bien en la síntesis de los primeros se hayan logrado más precisas realizaciones que en la de los segundos.

El logro y comprobación de las cualidades insecticidas de un producto exige un detenido estudio sobre su eficacia, general o selectiva, inmediata o residual, sistémica o sinérgica, estabilidad química, toxicidad para el hombre y los animales domésticos, inocuidad para las plantas, persistencia de sus residuos en los vegetales o en los productos que con él se tratan, especificidad sobre ciertos insectos y fase sensible de ellos, acción sobre otros y para los parásitos primarios, riqueza en principio activo y condiciones de las materias auxiliares o inertes que se le unen, su comportamiento ante las variaciones del medio natural, formas posibles de su aplicación, coste del producto y rendimiento económico de su empleo, etc., condiciones tan imperativas muchas de ellas que, del sin número de productos en los que se descubren unas ciertas propiedades insecticidas, son generalidad los que quedan en el tamiz de los estudios de aplicación, hechos por quienes no están interesados en el resultado comercial de la fabricación.

#### ACCION INMEDIATA Y RESIDUAL DE LOS INSECTICIDAS

Unos cuerpos tienen mayor eficacia defensiva que otros para ciertos grupos de insectos, y una experimentación amplia y en las más variadas condiciones va fijando las posibilidades para elegir en cada circunstancia

el producto más adecuado a la condición del parásito que se quiere destruir. A veces conviene la acción rápida, incisiva, brutal, que yugule radicalmente una invasión de langosta, por ejemplo. En otros casos hay que defenderte contra la lenta y escalonada aparición de las formas a destruir, mediante la utilización de productos que tengan la mayor acción residual posible, y ello sólo puede alcanzarse con los de gran estabilidad molecular. Las diferencias de persistencia que ofrecen productos con acción insecticida inmediata similar, son muy amplias. Así, comprobando la acción residual en ensayos biológicos de campo sobre lotes larvarios e imaginariales de *Leptinotarsa decemlineata*, sobre patata, resulta que, la del DDT es mayor que la del arseniato de plomo y la de éste mayor a su vez que la del hexacloroclohexano; el Dieldrin ofrece una persistencia ligeramente superior a la del Aldrin y la de ambos es más destacada que la de un producto cloroterpénico de origen español, el cual a su vez la tiene mayor que otro a base de Parathion. El Dieldrin llegó a producir una mortalidad total sobre los adultos y las larvas durante un período de cuatro días, en un patatal que había sido pulverizado experimentalmente con él catorce días antes, no obstante haber caído en ese período cerca de cinco litros de agua por metro cuadrado sobre el campo.

La intensidad de la acción de un determinado producto tóxico sobre individuos de la misma especie y de la misma estirpe es función de la concentración del veneno, del tiempo que dura la acción y de la temperatura.

La experiencia revela que en un tóxico respiratorio, por ejemplo, el tiempo mortal es inversamente proporcional a la concentración y que el producto de los dos factores viene a ser aproximadamente constante, teniendo esa constante mortal valores comunes para ciertos grupos de seres.

La intensidad de la acción tóxica se revela creciente, aparte de otras condiciones, con el aumento de la temperatura, mas aquélla no crece linealmente con ésta, sino que varía más bien con un carácter geométrico o exponencial: a la progresión aritmética de la temperatura corresponde una progresión geométrica de la actividad tóxica, según las mismas leyes que rigen la velocidad de las reacciones químicas y bioquímicas. No obstante, cuando se emplean en el campo insecticidas de gran volatilidad puede aparentemente contradecirse esta correlación al encontrar a veces mortalidades más bajas en los tratamientos hechos con fuertes temperaturas, pero en realidad es que el tóxico ha dejado de existir prontamente sobre las plantas, a causa precisamente de los altos valores térmicos, y no puede ya hablarse de acción tóxica en un producto más o menos desaparecido.

#### INCOMPATIBILIDADES EN LOS TRATAMIENTOS ANTIPARASITARIOS

Cuando varias plagas hayan de ser objeto de tratamientos preventivos o curativos coincidentes, hay que conocer cómo reaccionan los distintos productos en presencia, para así fijar el orden en que deben emplearse o la

posibilidad de simultaneárlas. El caso más general es el de tratar una plaga de insectos y un hongo; en nuestras zonas, por ejemplo, el "barreno" de las manzanas y peras (*Cydia pomonella*) y la "mota" de esos frutos (*Fusicladium dendriticum* y *pirinum*, respectivamente); el "escarabajo de la patata" (*Leptinotarsa decemlineata*) y el "mildeu" (*Phytophthora infestans*); la "gardama" (*Laphygma exigua*) en la remolacha y la "enroya" (*Cercospora beticola*); en la vid las "polillas" del racimo (*Polychrosis botrana* y *Clytia ambigua*), mucho más la primera que la segunda en nuestro campo de Cariñena) con el "mildeu" (*Plasmopara viticola*) o la "ceniza" (*Uncinula necator*); pero también se presenta la superposición de ataques de insectos chupadores y masticadores, cuyo tratamiento simultáneo supone un ahorro de mano de obra, que es de los factores que más repercuten en el costo de la lucha contra las plagas del campo, como es la defensa contra los pulgones y orugas en los árboles frutales, la de *Earias insulana* y *Aphis gosypii* en el algodonero, etc.

En los caldos que se utilizan para estas finalidades hay que atender a si la molécula de uno de los productos es estable en la del otro y, de no ser así, a la rapidez con que se disgrega y a las consecuencias que de ello pueden derivarse para la eficacia de la lucha y para la integridad de la planta. Así, el caldo borgoñés unido a los arsenicales insolubles produce frecuentes quemaduras en las hojas por efecto de la solubilización del arsénico por el sulfato sódico; el caldo bordolés ácido forma con la nicotina compuestos de este alcaloide que son poco volátiles, lo que reduce su acción insecticida; los jabones y, en general, los productos alcalinos descomponen y hacen perder eficacia a las piretrinas y a la rotenona; los polisulfuros de calcio son incompatibles con las sales de cobre y con los arsenicales; la criolita lo es con las sales de calcio; ciertos compuestos clorados, como el DDT, sufren en los medios alcalinos una deshidrohalogenación que los lleva a un estado de menor eficacia insecticida, a la vez que liberan ácido clorhídrico, y el conocimiento de la velocidad de esa última reacción cuando se les une al caldo bordelés, por ejemplo, ha enseñado que, en las condiciones en que se aplican es muy lenta, y simplemente con la precaución de no unir los productos de esa clase hasta el momento de su empleo, queda defendida la eficacia del tratamiento para el insecto, y la integridad de la planta ante las corrosiones del clorhídrico que se desprende.

Un aspecto particular de esta interrelación la ofrecen también los compuestos insecticidas con las materias que se les unen como inertes, mojantes, adhesivos, emulsionantes, etc., principalmente en los productos orgánicos de síntesis que, en razón de su alta toxicidad y elevado coste, se emplean siempre unidos a otras sustancias que hagan más fácil y económica su utilización.

La acción tóxica de los insecticidas que se emplean en forma líquida depende de la aptitud del caldo para mojar, penetrar o adherirse a los insectos que se quieren destruir o a los órganos vegetales que se desean proteger, lo cual está estrechamente ligado a las condiciones físico-químicas de tensión superficial, tensión de adhesión, poder de extensión y poder de pe-

netración, hoy muy favorecidos todos ellos por los notables progresos realizados en los últimos tiempos en la química y técnica de las sustancias tensoactivas.

En el campo de los antiparasitarios tienen los tensoactivos catiónicos un gran interés, por estar dotados ellos mismos de una cierta acción germicida o insecticida. Mas su carácter iónico les hace reaccionar con los electrolitos cuando se emplean aguas duras, insustituibles en los tratamientos de muchas de nuestras zonas agrícolas, dando precipitados que restringen la eficacia de la operación y perturban el funcionamiento de los aparatos con que se aplican, circunstancias por las que son muchas veces preferidos los tensoactivos no iónicos.

### SINERGISMO

Para favorecer la acción insecticida se utilizan cada vez más en la lucha química los fenómenos de sinergismo, que son, como es sabido, el aumento de poder originado por la acción conjunta de dos o más principios activos, de cuya unión resulta una eficacia superior a la de cada uno de ellos tomados separadamente. Así: la eficacia de la nicotina es considerablemente aumentada cuando se le añade una emulsión de aceite vegetal o de aceite blanco, de modo que en estas condiciones le permite actuar sobre los pulgones más resistentes, tales como el lanígero del manzano; las emulsiones de aceites lubricantes de invierno adicionadas de pequeñas cantidades de dinitroortocresol o de dinitrociclohexilfenol son mucho más activas contra ciertos Cóccidos de los frutales que cada uno de esos componentes empleados aisladamente; el aceite de sésamo que se venía uniendo a las piretrinas desde tiempos ya lejanos, contiene la sesamina, que si bien carece de acción tóxica, ejerce en cambio una precisa acción sinérgica sobre ese insecticida de origen vegetal, aunque hoy se le venga ya sustituyendo por el butóxido de piperonil; a las mezclas de DDT y HCH se les aprecia también una mayor eficacia que cuando se emplean aislados esos productos a la concentración del conjunto.

A veces interesa, por el contrario, atenuar un aspecto particular de la actividad de un producto, en una forma de sinergismo que podríamos llamar negativa, como sucede, al parecer, al unir sales de cobre al bisetileno-ditiocarbamato de zinc en los tratamientos de la vid, pues el conjunto Zineb-cobre tiene una acción destructora sobre los *Typhlodromus* predadores de la araña roja de esa vitácea, menos intensa que la correspondiente a la proporción de Zineb que ella lleva.

### HABITUACION E INMUNIDAD A LOS INSECTICIDAS

Los insectos son por naturaleza variablemente sensibles a la acción de los insecticidas, y esta variabilidad es distinta, no sólo de unas especies a

otras, sino en la misma especie para las distintas fases de su ciclo de desarrollo. Ello depende no sólo de variaciones orgánicas, sino también de modificaciones en el régimen de vida y de la posible existencia de algunas formas de defensa pasiva.

A los fines de la lucha insecticida es interesante la existencia en una misma especie o raza, de estírpes resistentes a ciertos agentes tóxicos, hecho que no tiene nada de singular en biología, como se está habitualmente viendo ahora en la medicina humana y en la veterinaria con los tratamientos de sulfamidas y penicilina, a los que sobreviven ciertas estírpes bacterianas sulfamido-resistentes o penicilin-resistentes.

La experiencia demuestra que cuando un insecticida es utilizado continuamente en la misma región para la lucha contra un determinado insecto, aparecen a veces líneas resistentes que ofrecen para él una inmunidad más o menos acentuada por vía hereditaria. En tales casos se precisa forzar las concentraciones si se quiere conservar un adecuado nivel de eficacia, y si la resistencia del insecto sobrepasa de ciertos límites hay que recurrir a insecticidas de sustitución.

Las reacciones de los insectos ante los continuados tratamientos varían con la clase de ellos y con los productos que se emplean. Los arsenicales vienen siendo aplicados entre nosotros hace muchos años, sin que hasta ahora se hayan comprobado formas de inmunización extremas, ni en los frutales de la Ribera del Jalón, donde se usan con cierta generalidad para el "arañuelo" del manzano y ciruelo desde hace más de cuarenta años, ni contra *Leptinotarsa decemlineata* en los patatales, crisomélido que se viene tratando desde hace una quincena de años. Sin embargo, abundan las referencias que atribuyen una atenuación de eficacia a las suspensiones de arseniato de plomo para el tratamiento de esa plaga del "arañuelo", la cual era antes más fácilmente dominada con ese producto. Mas en ensayos comprobatorios realizados en Terrer y Calatorao llegamos a mortalidades del 95-100 % para una sola, aunque copiosa, pulverización de manzanos y ciruelos, hecha al 0,6 % y con un arseniato de buena suspensión que lleva el 30,5 % de anhídrido arsénico, por lo cual, aun admitiendo que comience a advertirse un principio de habituación al arsénico en las orugas de *Hyponomeuta malinellus*, ella no impide hasta ahora dominarlas con preparados de esa clase cuando se aplican adecuadamente. En cambio, los hidrocarburos clorados como el DDT, HCH, etc., no obstante su escasa edad como insecticidas, encuentran ya formas de precisa resistencia en variadas especies de insectos, siendo las más conocidas las de la *Musca doméstica*.

La primera comprobación de las moscas resistentes para el DDT fué hecha en la localidad sueca de Arnäs. Mientras ese moderno insecticida diezmaba las moscas en cualquier lugar de su empleo, las de aquella localidad norteña ofrecían resistencias 100 y 200 veces mayor que las de Basilea, por ejemplo, cuna del DDT. Prontamente se descubrieron otros lugares en que la DDT-resistencia se mostraba bien patente, y entre nosotros las casas preparadoras de productos de esta clase se han visto obligadas a forzar considerablemente las concentraciones si habían de conser-

var en ellas el nivel de eficacia de los primeros tiempos de su empleo. Tras de la DDT-resistencia ha aparecido la HCH-resistencia, la Clordan-resistencia, la Dieldrin-resistencia, etc., a medida que vienen siendo empleados esos nuevos productos de síntesis orgánica. Esta resistencia se transmite por vía hereditaria con toda fidelidad, según se ha comprobado en cepas llevadas hasta la sesenta generación. Sobre la naturaleza íntima de ella se ha llegado a comprobar que las dos razas, sensibles y resistentes, absorben el DDT en cantidades parecidas, pero en el interior de su organismo sufre ese compuesto un metabolismo por completo diferente.

Los trabajos más recientes sobre la inmunización de los insectos respecto del DDT conducen a considerar que la resistencia es determinada por un complejo sistema poligénico de factores genéticos.

La resistencia al ácido cianhídrico que ofrecen ciertas estirpes de *Aonidiella aurantii* ha sido precisada por DICKSON como unida a un gene o a un grupo de genes coligados pertenecientes al cromosoma X, siendo por tanto un carácter ligado al sexo.

El proceso de inmunización de los insectos continúa sin embargo bastante confuso. En ciertos casos surgen líneas resistentes para un producto por la simple eliminación de los individuos más sensibles a él. Esas líneas existían ya en una población, que era de condición heterogénea para esa cualidad de la resistencia, y los tratamientos no han hecho más que ir depurándola, al conservar solamente las formas dotadas de una previa inmunidad. En cambio, hay otros casos en que se asiste a la inesperada aparición de estirpes resistentes para concentraciones que superan ampliamente las dosis letales normales, apareciendo así como verdaderas mutaciones fisiológicas.

Esta habituación y resistencia de los insectos no es una condición particular para tal o cual grupo de productos. Cualquiera de ellos puede occasionarla, si bien aparezcan, como decimos, amplias diferencias entre la rapidez con que se presenta en unos u otros, y sea también muy desigual el comportamiento de las distintas especies para un mismo insecticida.

Independientemente, por tanto, del verdadero fundamento de la inmunidad adquirida por los insectos, debe preverse que las posibilidades de utilización de los mejores insecticidas no son ilimitadas en el tiempo, sino que es obligada la alternancia de productos de distinta condición química.

### TOXICIDAD DE LOS INSECTICIDAS PARA LOS SERES SUPERIORES

Manejados por el hombre y para aplicar en plantas tantas veces destinadas a su alimentación y a la de los animales domésticos, la toxicidad de los insecticidas para estos seres es una de las cualidades más a tener en cuenta. Ciertos productos de alto valor tóxico para los insectos, lo son

también para el hombre, y su manipulación y empleo deben ser cuidadosamente controlados. Hay países, como Francia, en que está prohibida la utilización de los arsenicales solubles, en pulverización, del fosfuro de zinc y de las sales de talio, en los cebos, y del ácido cianhídrico para la desinsección de productos agrícolas. La utilización de otros compuestos tóxicos es solamente permitida en ciertas épocas, y así sucede para los arsenicales insolubles en los frutales de pepita, donde se recomienda no emplearlos en el mes que precede a la recolección de las frutas, que es lo que se hace también en España. En los Estados Unidos no hay limitación alguna para esos tratamientos, pero en cambio se exige que los frutos en el mercado no lleven más de una cierta cantidad de arsénico por kilo de peso, y para cumplir este requisito en los que han sido repetidamente arsenicados hasta su recogida, ha de recurrirse al lavado de ellos.

El gran éxito de los insecticidas orgánicos de síntesis, del tipo del DDT, HCH, etc., es su inocuidad para el hombre y los animales domésticos a las concentraciones en que normalmente se emplean en agricultura, su gran toxicidad para los insectos y su escasísima fitotoxicidad. Si se les considera como tóxicos para los animales de sangre caliente es por el peligro de que una continuada absorción sea susceptible de ocasionar intoxicaciones crónicas insidiosas, a causa de su poder de acumulación en los tejidos por afinidades de naturaleza física (solubilidad en los lípidos, adsorción, etc.) o por combinaciones químicas con los constituyentes de la materia viva.

Pero al hablar de toxicidad es indispensable siempre, lo mismo para los insectos que para los seres superiores, el precisar la vía de penetración del veneno en el organismo, pues los valores cifrados que la expresen varían ampliamente según el modo de llegada de él a la circulación general. Ella puede ser por ingestión, inhalación o a través de la piel, vía esta última muy permeable para aquellos productos que, como el Aldrin, Dieldrin, Toxafeno, HCH, Lindano, etc., tienen gran afinidad para los lípidos cutáneos. Especialmente el Aldrin y el Dieldrin y sus isómeros Isodrin y Endrin hay que manejarlos con extremo cuidado, pues poseen la rara propiedad de tener una toxicidad percutánea más alta que la de ingestión (TILEMANS y DORMAL). Estos compuestos actúan como tóxicos neuromusculares, provocando una parálisis progresiva que lleva a la muerte.

Otro gran grupo de modernos insecticidas que está sometido a limitaciones de empleo a causa de su toxicidad es el de los ésteres fosfóricos, denominación genérica que engloba a una serie de compuestos orgánicos a base de ésteres del ácido fosfórico, de la que puede considerarse como tipo el Parathion, que fueron encontrados y desarrollados por SHRADER en los laboratorios de la I. G. Farbenindustrien. La acción de ellos sobre los animales superiores es bastante uniforme: atraviesan la piel con escasa irritación de ella y atacan al sistema nervioso, provocando una inhibición de la colinesterasa y la subsiguiente acumulación de acetilcolina en los tejidos. Se les considera como de los insecticidas más tóxicos por vía cutánea, res-

piratoria, a través de la conjuntiva y por ingestión, y por el peligro que ofrecen en su manipulación y empleo no ha sido autorizada hasta muy recientemente la venta de ellos en España y restringiéndola por ahora a alguno de los de menor toxicidad. Otros países se limitan a excluirlas de las recomendaciones de sus servicios oficiales agrícolas y en unos terceros es plenamente libre su empleo.

Evidentemente, los casos de envenenamiento suelen ser producidos a causa de imprudencias, pero es que la simple manipulación del producto puede motivar absorción suficiente para que aparezca la intoxicación, y no debe olvidarse que su aplicación ha de ser realizada por la población campesina, que no cuenta con la ilustración suficiente para calibrar todo el alcance de las recomendaciones que se le hacen sobre el peligro de los productos.

El fenómeno de la toxicidad está regulado por factores muy diversos. Influye en él ampliamente la especie, y ello es utilizado en insecticidas como las piretrinas y la rotenona que vienen siendo empleados en razón de su alta toxicidad para los insectos y otros animales de sangre fría, y de la ausencia práctica de toxicidad para los homeotermos. Dentro de la especie influye la raza, comprobándose en el ser humano que los individuos de la raza negra y amarilla son menos sensibles que los blancos a los derivados nitrados de los fenoles. Influye en ciertas especies el sexo, pues, según GASSER, las ratas hembras soportan mucho mejor que los machos el envenenamiento por Diazinón (tiofosfato de dietil y de isopropil-metil-pirimidil). Interviene también el peso, pues la cantidad de tóxico para producir un efecto nocivo es tanto mayor cuanto que el sujeto lo tiene más elevado, y aquí reposa la costumbre de expresar las dosis tóxicas en unidades de peso corporal, aunque esa proporcionalidad esté muy lejos de ser rigurosa, indicando ya Claudio BERNARD que la dosis por kg. es tanto mayor cuanto que el animal es más pequeño, circunstancia que entraña una posibilidad de error en la extrapolación al hombre de los resultados de la experimentación en animales. Las condiciones de absorción de los venenos juegan también importante papel, reduciendo ciertos emulgentes la toxicidad percutánea de los preparados de parathion, desde el valor de DL 340 mg./kg. a 2.800 mg./kg., si bien la toxicidad por ingestión no es modificada. Influyen también la edad, la sensibilidad individual, el estado fisiológico, el estado patológico, etc.

La toxicidad puede acusarse en forma aguda o crónica, no existiendo una relación previsible entre ellas para una misma sustancia tóxica. La elevada persistencia de algunos de los modernos insecticidas da gran relieve al estudio de la proporción de residuos tóxicos que pueden quedar en los órganos vegetales con ellos tratados o en los productos resultantes de su transformación, problema que preocupa actualmente a las Comisiones Internacionales competentes, y a este propósito reproducimos seguidamente algunas de las cifras en mg./kg. propuestas como máximas por la Food and Drug Administration de los Estados Unidos, para insecticidas, anticriptogámicos y herbicidas, tomándolas de la comunicación *Pesticides et Hygiène*

*publique*, presentada por FABRE a las Jornadas de Estudios sobre la Lucha contra los Enemigos de los Cultivos, que se celebraron en los primeros días del pasado noviembre en la localidad luxemburguesa de Mondorf.

Cianuro de calcio	0
Ácido cianhídrico	0
Dinitro. O. isobutilfenol	0
Dinitro. O. cresol	0
Pirofosfato tetraetílico	0
Tetrafosfato hexaetílico	0
Derivados órgano-mercúricos	0
Selenio y sus derivados	0
Nicotina y sus derivados	0
Aldrin	0,1
Dieldrin	0,1
Clordano o heptacloro	0,1
Parathion	1
Ácido naftaleno acético	1
Dinitro. O. hexilfenato de diciclohexamina	1
E.P.N. (Thionobencenofosfonato etil p. nitrofenilo)	3
Arseniatos de: calcio, cobre, magnesio, sodio (en $\text{As}_2\text{O}_3$ combinado)	3,5
Arsenato de plomo (en Pb combinado) (salvo para agrios)	7
Arsenato de plomo (en Pb combinado) (para agrios)	1
Emético (en $\text{Sb}_2\text{O}_3$ combinado)	3,5
Ácido dícloro. 2. 4. fenoxiacético	5
Hexaclorociclohexano	5 (1)
Heptadecil. 2. gioxalidina	5
Fenotiazina	7
Derivados fluorados (en flúor combinado)	7
D.D.T.	7 (1)
D.D.D. diclorodifenildicloroetano	7
Toxafeno	7
Ferbam (dimetil ditiocarbamato férrico)	7
Zineb (bisetileno ditiocarbamato de zinc)	7
Ziram (dimetil ditiocarbamato de zinc)	7
Metoxiclor	14

Como se ve, para nueve antiparasitarios de los consignados no es tolerado el más pequeño residuo.

Durante el período en que los tratamientos arsenicales han constituido la base de la lucha contra los insectos masticadores, el límite máximo de arsénico admitido por la legislación de los Estados Unidos y aun la de otros países, para los residuos de esa clase en las frutas, ha sido el de 1 mg./kg.

Si de la acción de los insecticidas para los animales superiores pasamos

(1) Un subcomité de expertos para el control de los artículos alimenticios en el cuadro del Pacto a Cinco, adopta para el DDT y HCH solamente 5 y 2,5 mg/Kg. respectivamente, no admite residuo alguno para los insecticidas sistémicos, y aun para los orgánico-fosforados de toxicidad reducida como el Malathion y el Diazinon, fija un máximo de 1 mg/Kg.

a la que tienen sobre las plantas, se encuentran también amplias variaciones. Unos son tolerados por todas ellas en cualquiera de sus fases vegetativas; otros, como los Carbolineums, los aceites pesados de petróleo, los nitrocresoles, no pueden ser empleados más que en el tratamiento invernal del arbolado de hoja caduca. Hay familias botánicas, como la de las curbitáceas, que muestran una especial sensibilidad para los hidrocarburos clorados del tipo DDT, y hay casos en que no es la familia, ni siquiera la especie, sino la variedad la que regula el factor de tolerancia para un producto antiparasitario. Empleando el etileno bisditiocarbamato de zinc —compuesto fungicida al que como a otras sales y ésteres del ácido ditiocarbámico se les atribuyen también algunas cualidades insecticidas— en pulverización de perales contra la enfermedad criptogámica aquí conocida por la “mota”, nos encontramos con que la variedad de agua, que es la más cultivada entre las de verano en la Ribera del Jalón y aun en otras zonas frutícolas españolas, no tolera la pulverización corriente del 0,25 %, de una suspensión del producto comercial que lo lleva a la concentración del 65 %, y, en cambio, el peral de “Roma” lo soporta perfectamente.

Esta variable sensibilidad entre las plantas cultivadas de una misma especie se da también entre sus parásitos, sobre todo vegetales. La diferente eficacia que a veces se achaca a un producto para la misma enfermedad y plaga en ensayos distintamente localizados, responde en ocasiones al error de atribuir un excesivo carácter de fijeza al parásito etiquetado por una denominación genérica y específica. La especie se comporta en muchos casos como una entidad sistemática de carácter heterogéneo, lo cual es bien conocido por los que se dedican a la mejoría de plantas. Integrada por la agrupación de estirpes o razas, con virulencias para la planta y resistencias para el producto antiparasitario en extremo cambiantes, no es posible hacer una generalización inmediata de los resultados de un primer ensayo, por favorable que él pueda ser; se precisa su repetición en plantas y variedades distintas y en diversas condiciones de medio antes de llegar a formular el principio general de su comportamiento.

#### LA FALTA DE SELECTIVIDAD EN LOS INSECTICIDAS

Una cualidad tan buscada como es el elevado poder insecticida, entraña a veces en las aplicaciones agrícolas derivaciones secundarias nada deseables. El producto actúa sobre todos los insectos, sin discernir entre los que son favorables o perjudiciales a la ordenación que el hombre ha establecido en el cultivo de las plantas, y a la vez que destruye los que se oponen a ella, elimina también muchos de los que le auxilian en su labor. Las aplicaciones repetidamente generalizadas sobre amplias superficies no dejan de afectar al equilibrio biológico natural y pueden ser causa de serias perturbaciones económicas. En particular, los tratamientos con insecticidas orgánicos de síntesis, como el DDT, HCH, Parathion, etc., en razón de su toxicidad polivalente y de la larga persistencia de algunos de

ellos, terminan por destruir a casi todos los insectos adultos y a muchas de sus formas larvarias, bien sean perjudiciales, indiferentes o útiles, produciendo a la larga importantes modificaciones en la composición de la fauna de las zonas tratadas. Una multitud de insectos libadores son así destruídos y no podrán cumplir la beneficiosa acción polinizadora de las flores. Muchos insectos fitófagos que viven sobre la vegetación espontánea, desaparecen también, y quizás asistamos sin tardar mucho a un desacostumbrado desarrollo de malas hierbas, hasta ahora por ellos contenido. Los grandes grupos de insectos entomófagos que tan útil protección prestan a la agricultura, por su condición de parásitos primarios de los enemigos de las plantas cultivadas, son también diezmados por el empleo de esos productos, pues pertenecen dominante mente a los himenópteros, dípteros y ciertas familias de coleópteros, que tan sensibles son a ellos.

Desde el comienzo del empleo del DDT en nuestras pomaradas asistimos a un recrudecimiento en el desarrollo del pulgón lanígero del manzano, por destrucción de su parásito específico *Aphelinus mali*; las pulverizaciones que vienen haciéndose contra el "barreno" de las manzanas y peras (*Cydia pomonella*) en la Ribera del Jalón, son sucedidas por una inusitada multiplicación de ácaros en esos frutales, al eliminar los predatores que contienen su desarrollo; el Cóccido *Icerya purchasi* tan eficazmente dominado por su predador *Novius cardinalis*, ofrece inesperadas reactivaciones por la misma causa, y así podrían seguir señalándose multitud de casos.

En aquellos países en que vienen haciéndose tratamientos generales con insecticidas orgánicos de síntesis desde la aparición del DDT y del HCH, se vienen acusando estas pululaciones anormales de los enemigos de los cultivos, y un entomólogo tan destacado como BALACHOWSKY llega a expresar el temor de que en un porvenir bastante próximo la utilización masiva de los tratamientos insecticidas sobre vastos territorios demuestre que tales operaciones puedan llegar a no ser rentables. En tanto que un tratamiento específico dirigido contra una plaga determinada, es no sólo admisible, sino imprescindible (como son los que se aplican contra el escarabajo de la patata, contra el arañuelo o el "agusanado" de los frutos en los manzanos, contra la píral en la vid, etc.), la extensión, dice, "de nubes de insecticidas de alta polivalencia, por avión, helicóptero u otro potente medio mecánico sobre territorios incultos próximos a los de cultivos intensivos, aparece como una operación que debe proscribirse". En Estados Unidos ha llegado ya a fijarse, con esta finalidad, un límite máximo a la cantidad que de ciertos insecticidas puede aplicarse en el tratamiento de los bosques.

Un caso de especial interés, cuando los tratamientos se hacen con insecticidas orgánicos de síntesis, es el referente a la sensibilidad para ellos de las abejas que visitan las flores como libadoras, cuestión que ha suscitado en diversos países agrias polémicas entre apicultores y cultivadores. Una de las más enconadas del momento actual es la planteada en Francia con los productores de colza. Esta crucífera es cultivada allí para la obtención del aceite de su semilla; sus botones florales son atacados por varios

*Meligethes* y por el gorgojo de las silicias *Ceuthorrynchus assimilis* Payk., que causan daños cuyo alcance anual es estimado en millares de millones de francos. Los tratamientos tienen que ser hechos en coincidencia con la apertura de las flores, sobre todo para la segunda de esas plagas, y su aplicación en estas condiciones viene produciendo importantes estragos en la población obrera de las colmenas.

El medio defensivo más seguro para la apicultura es el de restringir en lo posible los tratamientos durante la floración de las plantas. Mas en la búsqueda de productos poco activos contra las abejas se ha encontrado que, el Toxafeno, sin ser absolutamente inocuo para ellas, parece que lo toleran sin daños serios aun cuando se aplique durante la floración, y en este sentido se han planteado en la pasada primavera amplias experiencias comprobatorias en los cultivos de colza de la vecina nación. El DDT es bastante tóxico para las abejas y el Lindano y los ésteres fosfóricos lo son mucho más.

### LAS MODERNAS SERIES INSECTICIDAS DE SINTESIS ORGANICA

El descubrimiento hecho por el químico suizo PAUL MÜLLER sobre las propiedades insecticidas del diclorodifeniltricloroetano, que le valió el premio Nóbel de Medicina en 1948, fué el punto de arranque de amplias investigaciones para la búsqueda de nuevos productos insecticidas, que aun cuando muchos de ellos no hayan salido del campo de trabajo de los laboratorios, han dado ya a la utilización práctica varios de interesantes condiciones.

Revisaremos brevemente las más logradas conquistas de los últimos quince años, de las que varias no han llegado aquí todavía a conocimiento del agricultor.

El DDT es uno de los productos que más se acerca al tipo de lo que pudiera considerarse como el insecticida perfecto. Es altamente tóxico para la generalidad de los insectos y no lo es para los seres superiores ni para las plantas a las concentraciones en que normalmente se emplea como insecticida; tiene gran acción residual, unida a una fuerte adhesividad, y por su insolubilidad en el agua no es fácilmente arrastrado de la superficie de las plantas por las lluvias ligeras.

La falta de generalidad de su acción la demuestra, sin embargo, el que insectos congénères, como el *Anthonomus grandis* y el *Anthonomus pomorum*, uno de los principales enemigos, el primero, del cultivo algodonero en América del Norte y causante en ciertos años, el segundo, de extremadas pérdidas de flor en los manzanos y perales de nuestras vegas —de lo que tuvimos el honor de ocuparnos en esta Academia hace algunos años— ofrecen sensibilidades muy distintas, grande la del último y escasa la del primero, sin que pueda darse una explicación a este desigual comportamiento.

La actividad insecticida del DDT técnico depende de la proporción que

llevé del isómero pp', y ante el desigual comportamiento que ofrecían hace algunos años los preparados para su aplicación agrícola, hicimos comprobación de su riqueza en una treintena de productos comerciales, resultando de ella que la proporción del pp'-DDT variaba desde el 52 al 80 %, diferencia que justificaba su bien desigual eficacia. Hoy han sido considerablemente mejorados los productos de esta clase para su aplicación en agricultura. Además del pp', que en un buen DDT técnico entra en la proporción del 70-80 %, lleva también el 10-15 % del op' y menores proporciones de otros isómeros y de diversos productos de monocondensación.

Al desarrollo del DDT siguió el descubrimiento de las cualidades insecticidas del hexaclorociclohexano, realizado simultáneamente en Inglaterra por SLADE, en Francia por DUPIRE y en España por GOMEZA.

Es un compuesto de acción más rápida que el DDT, pero de menor persistencia insecticida. El producto técnico lo integra una mezcla de varios isómeros, de los que ya se han aislado cinco, que se les designa por las primeras letras del alfabeto griego, y entre los cuales sólo el gamma posee destacadas propiedades insecticidas; los otros las tienen escasas, pero su presencia en la mezcla no influye sobre las cualidades de ese tercer isómero.

Dos condiciones desfavorables tiene el hexaclorociclohexano: su limitada acción residual y el sabor a moho que comunica a los frutos y tubérculos de las plantas con él tratadas. La primera de esas condiciones podrá hasta en algún caso ser ventajosa, pero en la generalidad de ellos es un señaladísimo defecto. La segunda ha sido el principal obstáculo para la utilización de este potente insecticida. Aplicado sobre la patata se logran mortalidades altísimas en adultos y larvas de *Leptinotarsa decemlineata*, pero los tubérculos adquieren un sabor que llega a hacerlos incomibles. Las manzanas y melocotones de los árboles con él tratados se encuentran depreciados por la misma causa, y el sabor a moho, pasa al aceite de la oliva, de la uva al vino y del forraje a la leche de los animales que lo consumen. Pequeñas cantidades de él ingeridas diariamente en los alimentos pueden llegar a producir con el tiempo intoxicaciones crónicas peligrosas, como también sucede con el DDT y otros productos análogos, que plantean un delicado problema de higiene y seguridad social.

Para salvar este grave inconveniente del sabor de los productos se ha separado del HCH su isómero gamma al estado de pureza prácticamente absoluta, 99-100 %, llamándole entonces comercialmente Lindano. No obstante ese elevado grado de pureza, aun hay algunos Lindanos, tanto nacionales como extranjeros, que conservan algo de su característico olor y sabor, aunque muy reducidos, lo cual parece que debe responder, más bien que a una forma de impureza, a particularidades del proceso de fabricación del hexaclorociclohexano y de la separación en él de su isómero gamma, de modo que si se las llegase a corregir, cabría obtenerlo sin olor ni sabor hasta con menor grado de pureza y, por consiguiente, más económicamente. El Lindano tiene para algunos insectos una actividad hasta 10 y 25 veces mayor que la del DDT. También resulta altamente tóxico para el hombre y su delicada preparación lo hace un producto muy caro.

Tanto el hexaclorociclohexano como el Lindano tienen un destacado lugar en la lucha contra los ortópteros y afídidos, siendo menos activos contra las orugas de los lepidópteros. Son muy tóxicos también para los himenópteros, y las abejas son particularmente sensibles a ellos. Estos productos han hecho también posible el tratamiento de las larvas subterráneas, como la de los elatéridos, escarabeidos, etc., pero el elevado precio del Lindano y la acción residual del hexaclorociclohexano en el terreno, no permitiendo seguidamente el cultivo de ciertas plantas por el sabor que también les prestan, a veces durante varios años, constituyen importantes limitaciones a su empleo. Además, tienen, cuando se añaden al suelo, una cierta fitotoxicidad, y hay algún caso en que se ha comprobado al hexaclorociclohexano ligera influencia sobre los factores hereditarios de las plantas, dando lugar a fenómenos mutantes por poliploidización.

Por una sustitución DIELS-ALDER aplicada el hexaclorociclopentadieno con diferentes compuestos no saturados, se han obtenido por HYMAN los insecticidas Clordano, Dieldrin y Aldrín.

El Clordano u Octaclorometano-tetrahidroindano es muy activo contra acrídidos, hormigas y larvas radicícolas; su toxicidad para los seres superiores es ligeramente menor que la del DDT, tiene también menor acción residual que él y carece de fitotoxicidad, salvo ocasionalmente para alguna cucurbitácea. Se le conocen dos isómeros, alfa y beta, en los que el valor insecticida del segundo es diez veces mayor que el del primero. En el Clordano técnico entra también una cierta proporción de heptacloro, hexacloro y tricloro, siendo el primero más efectivo como insecticida que el propio Clordano técnico.

El Dieldrin, o hexacloro-octahidro-endo-exo-dimetanonaftaleno es un producto muy estable, con un poder tóxico y residual superior al de casi todos los insecticidas orgánicos de su clase. A su acción inmediata y persistente sobre los adultos de *Leptinotarsa decemlineata* ya nos hemos referido antes, comprobándola también muy estimable para *Colaspidema atrum* en la alfalfa. En cambio, para las orugas de *Cydia pomonella* no nos ha dado resultado. Es un gran acridicida y formicida, pero por su toxicidad hay que manejarlo con gran cuidado. Se ha separado de él un estereoisómero, el endo-endodimetanonaftaleno, que se le conoce por Endrin.

El Aldrin, o hexacloro-hexahidro-endo-exo-dimetanonaftaleno tiene una acción insecticida similar a la del Lindano y la residual es intermedia entre la de éste y la del DDT. Muy activo contra acrídidos y hormigas, no lo es para ciertos pulgones ni para la oruga de *Cydia pomonella*. Es también muy tóxico. Se le ha aislado el estereoisómero endo-endo-dimetanonaftaleno, designándole por Isodrin.

Entre varios derivados del pineno, el que más se ha destacado es el Toxafeno o Canfeno clorado, el cual tiene una toxicidad por contacto e ingestión más lenta que la del DDT, pero también más persistente. Se le ha aplicado principalmente contra las plagas del algodonero. Algunas solanáceas y cucurbitáceas son muy sensibles a él.

Semejante al modo de actuar de estos productos, es el de un cloroter-

peno de origen español, pero que se fabrica ya también en el extranjero, preparado por el químico doctor NEBRERA. Muestra una acción útil contra diversos insectos y parece tener menor toxicidad que cualquiera de los anteriores productos. Ensayado por nosotros contra *Leptinotarsa decemlineata*, *Colaspidema atrum* y *Hoplocampa brevis*, ha dado buen resultado, sin efectos fitotóxicos.

El grupo de los ésteres fosfóricos, a que ya hemos hecho alusiones, surgió a la terminación de la segunda contienda mundial, siendo estos productos en frase de un autor francés (DUMOND) la paradoja de ayer y la realidad de hoy. Representados inicialmente por compuestos tan particularmente peligrosos como el tetrafosfato hexaetílico o HETP y el pirofosfato tetraetílico o TEEP, les siguió el tiofosfato de dietil-paranitrofenilo, designado abreviadamente por Parathion, el cual, si bien es menos tóxico que los anteriores, exige todavía precauciones extremadísimas en su manipulación y empleo. El Parathion es uno de los compuestos más venenosos para los insectos, actuando por contacto, ingestión e inhalación, y tras de él surgen como menos tóxicos para los seres superiores el Metil-parathion (dioximetil cloronitrofenil tiofosfato) y el Diazinon (éster isopropil-metil-pirimidil-dietílico del ácido tiofosfórico), llegándose hoy hasta el Malathion (ditiofosfato de dimetil y de dietilmercaptosuccinato) como último término de esta evolución de los ésteres fosfóricos hacia productos de menor toxicidad, del cual ha sido autorizada la venta y empleo en España, precisamente en este año de 1955.

La acción insecticida de estos productos presenta parecidas anomalías que el grupo de los hidrocarburos clorados. Muy activos en general contra los insectos chupadores, las especies de Coccidos *Mytilococcus beckei* y *M. gloverii* son muy sensibles a ellos, el *Chrysomphalus dictyospermi* lo es bastante menos y el *Coccus hesperidum* es inmune. Esta última, naturalmente frenada en su desarrollo por varios parásitos, ha llegado a desarrollarse considerablemente en huertos de naranjos que han sido tratados con ellos para luchar contra los otros Coccidos.

Los ésteres fosfóricos son también eficaces acaricidas, pero su uso repetido en el arbolado frutal puede, paradójicamente, producir densas reinvasiones de ácaros, pues al eliminar radicalmente con su empleo a los predadores de ellos, no actuar sobre sus huevos y tener una débil acción residual, permiten que parte de las larvas que van naciendo no encuentren limitación natural ni artificial a su desarrollo.

### INSECTICIDAS SISTÉMICOS

Una forma especial de selectividad ha sido apreciada en los últimos años a unos insecticidas que se les llama sistémicos o teletóxicos, los cuales absorbidos por las plantas que con ellos se tratan, bien sea por riego del suelo o pulverización del follaje, y llevados después por la savia a los diferentes órganos, hacen tóxico al vegetal para numerosos insectos chupadores.

El primer antecedente de esta acción sistémica fué la observación hecha hace una veintena de años, de que los trigos cultivados en terrenos seleníferos no eran atacados por los pulgones. Como consecuencia de aquella observación se estudiaron los compuestos del selenio primero y otros cuerpos después, siendo ya varios los productos de esa clase que se conocen, aunque sean raros los que han pasado a la fase de aplicación en el campo.

La penetración en la planta de los principios activos se hace por vías diversas: a través del tejido tegumentario de las partes verdes y de la corteza de las ramas, por absorción radicular, y, hasta en algún caso, basta que una semilla puesta a germinar haya sido previamente bañada en una de estas soluciones para que la planta que de ella nazca posea durante cierto tiempo un efecto mortífero sobre los afídidos que lleguen a nutrirse en sus tiernos órganos. La pulverización de una rama puede hacer tóxicas las demás por traslación del producto a todos los órganos del vegetal.

El comportamiento de estos cuerpos en el interior de la planta parece variar de unos a otros. En unos casos permanecen estables, como ocurre a los compuestos del selenio, entre los que el seleniato sódico viene ya utilizándose algo en los cultivos en estufa para el riego del suelo; en otros se disgrega parcialmente su molécula, pero conservándose una parte importante de ella en su forma original durante cierto tiempo, que es la que actúa como insecticida, y en un tercer grupo se transforma en otras sustancias que son las que cumplen la acción sistémica.

La importancia económica que pueden alcanzar estos insecticidas se vislumbra prometedora. Por actuar vehiculizados por la savia del vegetal pueden ser plenamente efectivos para el control de insectos ocultos a los que no sean accesibles los insecticidas de contacto, bien por encontrarse bajo hojas abarquilladas o cubiertos por protecciones céreas, o bien por actuar como chupadores de los órganos subterráneos de las plantas.

Ciertos insecticidas sistémicos son específicos de determinados grupos de los enemigos de las plantas y tienen una más limitada actividad sobre los insectos no fitófagos, tales como los predadores, parásitos y polinizadores de las flores, pudiendo así ser usados para suplementar químicamente el control biológico natural, con lo que el número de tratamientos insecticidas puede llegar a reducirse. Este empleo de productos con escasa acción sobre las abejas y otros insectos polinizadores, deja también en libertad al agricultor para ejecutar los tratamientos en el momento más eficaz contra las plagas a que van dirigidos.

La persistencia de acción de los insecticidas sistémicos es considerablemente ampliada por encontrarse en el interior de la planta, al abrigo de la acción directa de factores climatológicos que, como el viento, lluvia, insolación, etc., degradan más o menos rápidamente a los que permanecen al exterior, y como su toxicidad se extiende a los puntos de crecimiento y a los tejidos que se forman después del tratamiento, pueden también ser útiles para la defensa contra las virosis transmitidas por pulgones.

Aunque hasta el presente los insecticidas sistémicos solamente se les ha comprobado acción para los afídidos, cóccidos, ácaros, trips y algunas es-

casas larvas minadoras, hay una base para esperar que puedan lograrse productos que tengan también acción sistémica sobre otras larvas de las que viven en el interior de la planta.

Al primer compuesto químico que por pulverización sobre las plantas se le comprobó una cierta acción sistémica fué el Parathion, la cual aparece bastante clara, lo mismo que la del Lindano, en nuestras experiencias de laboratorio y de campo contra las falsas orugas de *Hoplocampa brevis*. La penetración de ellos en la planta parece realizarse por un fenómeno de difusión, y, como consecuencia, se extiende sólo a muy limitadas porciones, por lo que su valor como insecticidas sistémicos es bastante reducido.

Mucho más destacada acción traslativa o sistémica la ofrecen algunos productos preparados en el extranjero. El Pestox III, hecho a base de Schradan, o químicamente la amida del ácido octametil-tetra-pirofosfórico, también conocido por la sigla OMPA; el Systox, con el Dietilitionofosfato del éter  $\beta$ -oxetil-tioetílico como principio activo, unido al éter polietileno glicólico como emulsionante, y el Isopestox a base de fluofosfato bis (isopropilamónico), son ejemplos de ellos.

El Schradan es uno de los más destacados productos de esta clase. Apliado en pulverización es muy inestable en la superficie de las plantas, bastando 24 horas de exposición directa a los rayos solares para que su molécula se desintegre y no queden más que trazas de él sobre las hojas y corteza. En el interior de los tejidos, en cambio, la parte que ha sido absorbida permanece con actividad de dos a cinco semanas, por lo que no deben ser consumidas las plantas por el hombre o los animales domésticos hasta seis u ocho semanas después de la pulverización. En contraste con su destacada acción sistémica, su actividad por contacto es escasa, por lo que tiene limitada acción reductora sobre los predadores y parásitos afidífagos y cocidífagos, lo mismo que sobre las abejas y otros insectos libadores. Hay plantas que son relativamente sensibles a él.

El Systox lo hemos ensayado con un magnífico resultado por acción sistémica sobre *Tetranychus telarius* en algodonero. En los estudios hechos por TIETZ marcando la sustancia activa con fósforo radioactivo  $P_{32}$ , se ha comprobado que su distribución por el vegetal la hace la corriente transpiratoria, y al cabo de una hora de la pulverización del follaje ha sido ya absorbido el 35-40 % de la cantidad aplicada, aunque haya amplísimas diferencias para las hojas de las distintas especies vegetales.

El principio activo del Systox es en realidad una mezcla de dos isómeros, tionofosfato y tiolofosfato, y en el metabolismo de ellos en el interior de las plantas se producen por oxidación las sustancias que realizan la acción sistémica.

Al lado de las destacadísimas ventajas, algunas reales y otras todavía en fundada esperanza de su alcance, tienen los insecticidas sistémicos su correspondiente contrapartida. Hay una dificultad para conseguir un reparto uniforme y homogéneo del producto por la savia de la planta. La epidermis de las hojas, tallos y raíces ofrecen distinta permeabilidad para estos productos, y además ella varía ampliamente con la edad de la planta, su fase ve-

getativa y las condiciones climáticas. En tanto que la traslación es muy acentuada en las plantas herbáceas y en las arbóreas jóvenes, es bastante reducida en los árboles ya desarrollados. Igualmente los tratamientos primaverales ofrecen más seguridades de éxito que los ejecutados cuando la estación está más avanzada.

Otra gran dificultad es que siendo la generalidad de los ésteres fosfóricos productos de elevadísima toxicidad para los animales superiores, no se sabe hasta qué punto una acumulación de sustancias eminentemente tóxicas en los tejidos de la planta, puede no ser peligrosa para el hombre o los animales domésticos que los hayan de consumir, pues sabemos demasiado poco sobre cómo se modifican y degradan esos productos en el interior del vegetal. Nadie podrá afirmar en el estado actual de nuestros conocimientos que esas moléculas tóxicas introducidas en el protoplasma celular, no lleguen a quedar inmovilizadas en algún caso o entren en combinación con los constituyentes de él, dando paso a nuevas agrupaciones moleculares que puedan ofrecer también condiciones tóxicas imprevisibles.

Esta acción sistémica que parecía en un principio estrechamente ligada a ciertos ésteres fosfóricos, está siendo también comprobada en cuerpos de distinta naturaleza química, habiéndola recientemente encontrado en algunos ésteres del ácido carbámico, cuyo conocimiento podrá quizás llegar a proporcionar nuevos insecticidas, que siendo útiles por su acción sean menos peligrosos en su empleo.

Los insecticidas traslativos representan en este momento una brillante y esperanzadora aportación a la lucha contra los insectos, pero tienen necesidad de amplia y duradera experimentación antes de entregarlos sin reservas a la aplicación general del agricultor.

\* \* \*

Y a este pequeño número de ejemplos representativos de algunas de las series orgánicas que proporcionan actualmente los más modernos elementos para la lucha contra los insectos, se añaden multitud de compuestos de la más variada condición.

La colaboración conjunta de los fitopatólogos y de los químicos se orienta cada vez más por el campo de la síntesis orgánica, que ofrece perspectivas casi ilimitadas a su trabajo. Mas no debe olvidarse, por ello, de los compuestos que se han hecho clásicos por su utilidad. A pesar de las estimables cualidades de muchos modernos productos de síntesis, no han logrado hacer desaparecer a los arsenicales insolubles, por ejemplo. Ellos continúan ocupando un destacado puesto en el tratamiento de muchas y generales plagas del campo y, en algunas, no han sido superados hasta ahora por los modernos productos. En la defensa de nuestras frutas de pepita, a la que venimos dedicando alguna atención en los últimos años, el viejo arseniato de plomo continúa en primera línea de eficacia contra las orugas de *Cydia pomonella*, no mejorada, en nuestras experiencias, por el DDT, ni por los ésteres fosfóricos, y menos aún por el Lindano, Aldrín, Dieldrín, etc.

La lucha química contra los insectos y, en general, contra las plagas del campo, vive hoy un momento de los más interesantes. El estancamiento en que se encontraba hace una quincena de años ha sido sustituido por un dinamismo arrollador, que pone constantemente en línea de aplicación a nuevos descubrimientos antiparasitarios. Mas este progreso rápido y constante nos desconcierta a todos. Cuando no se ha comprobado el alcance de la última conquista, otra nueva viene a empujarla y a sustituirla, y el hombre, impulsado también por un ansia incontenible de lo nuevo, deja sin duda atrás muchas cosas útiles. No son raros los agricultores que se acercan para preguntarnos si hay algo más nuevo que lo recomendado el año anterior. No piden algo mejor, sino algo más nuevo. Si aquello satisfacía la finalidad de su destino, no hace lo mismo con el espíritu humano que se desvive por constantes novedades. Y más nuevo, no siempre quiere decir mejor.

El impulso adquirido por la química de síntesis en los últimos años, llegará más o menos pronto a refrenarse y aun remansarse, y entonces será el momento de considerar las cosas echadas a un lado para correr más vertiginosamente en busca de nuevas conquistas. Ello parecerá sin duda un nuevo descubrimiento de lo que considerábamos como ya conocido, pero que no habíamos llegado todavía a conocer bien. Y el hombre sacará provecho de ese mejor conocimiento de las cosas, siendo de desear que todo el fascinante progreso material a que asistimos, se armonice con un perfeccionamiento moral que nos lleven conjuntamente, no sólo a vivir mejor, sino a ser mejores.

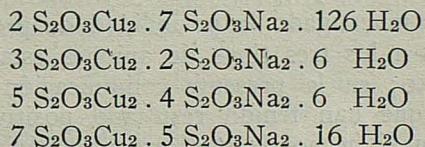
HE DICHO

# SOBRE TRES CUPROTIOSULFATOS COMPLEJOS DE BARIO

por CLEMENTE ROMERO LIÑAN y RAFAEL USON LACAL

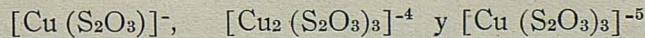
## INTRODUCCION

La Química de los tiosulfatos complejos que contienen cobre (I) como cation central ha sido objeto de numerosas aportaciones desde la mitad del siglo pasado. Cuando se examina el conjunto de resultados aparecidos en la literatura se comprueba la existencia de numerosas contradicciones y no pocos de los hechos establecidos están en manifiesto desacuerdo con nuestras actuales ideas estructurales. Ya ROSEMHEIM y STEINHAUSER (1) y MUTHMANN y STÜTZEL (2) expresaron la opinión de que, en muchas de las sales complejas descritas, no estaba claro si se trataba de compuestos unitarios o de mezclas isomórficas, cuya composición depende de la temperatura de trabajo y de las concentraciones de las disoluciones empleadas. Efectivamente, es difícil la formulación de sales como



como sales complejas unitarias. Estas son sólo unas pocas entresacadas del gran número propuesto.\*

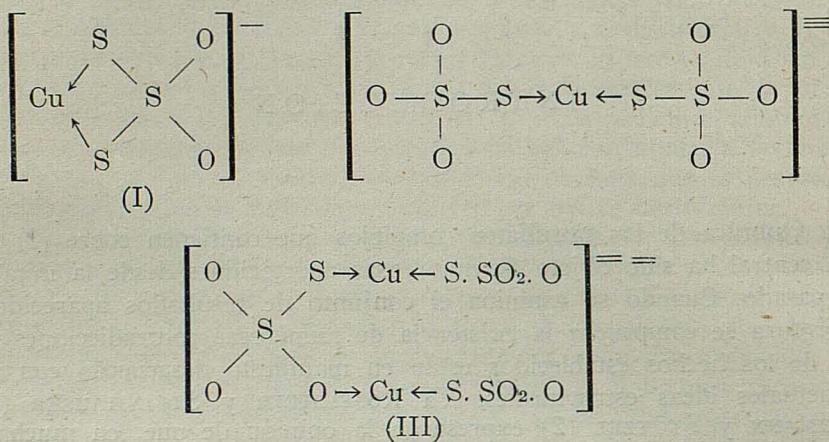
Más recientemente SPACU y MURGULESCO (3), sobre la base de estudios conductimétricos, han encontrado que, todavía, muchos de los compuestos descritos por Rosemheim y Steinhäuser son realmente mezclas. Establecen que, salvo la sal  $[\text{Cu}_7(\text{S}_2\text{O}_3)_6]\text{Na}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , todos los cuprotiosulfatos de alcalinos y de amonio se derivan de tres aniones tipo



aunque la existencia de los últimos fué comprobada sólo en solución en el caso de las sales sódicas.

\* Véase J. W. MELLOR: "A Comprehensive Treatise on Theoretical and Inorganic Chemistry", Vol. X, pág. 529-536, Longmans, Green & Co. (1935).

Una última revisión ha sido realizada por RIABCHIKOV y SILNICHENKO (4). Estos investigadores consiguen establecer que el número de coordinación del átomo central Cu en los complejos con tiosulfato como ligando es siempre 2. De aquí se deduce que los cuprotiosulfatos posibles se derivan de tres aniones complejos con la siguiente estructura:



Operando de una manera distinta a como lo hacen los investigadores rusos, IUSÓN (5, 6) y BONA (7) han conseguido preparar las sales de  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  y  $\text{Ca}^{++}$  derivadas del anión (I) pero no las correspondientes a los tipos (II) y (III).

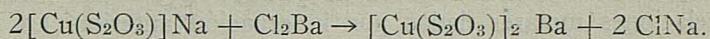
Nosotros hemos investigado la posibilidad de preparar las sales de bario correspondientes a los tres tipos de aniones establecidos por RIABCHIKOV y SILNICHENKO; en la presente comunicación damos a conocer los ensayos realizados que han tenido resultado positivo. El interés de esta aportación radica en el hecho de que las sales báricas obtenidas por nosotros ofrecen la posibilidad de preparar disoluciones puras de cuprotiosulfatos de metales pesados por reacción con los sulfatos de los metales correspondientes. La cristalización de compuestos unitarios a partir de estas disoluciones puras será, previsiblemente, más fácil que su preparación a partir de disoluciones que contienen aun otros iones extraños (como tetratiónato) y exceso de tiosulfato, que es el principal inconveniente con el que se tropezó en estudios anteriores (5, 6, 7).

## PARTÉ EXPERIMENTAL

A. EL COMPLEUTO  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)]_2\text{Ba}$ . — Si se añade a una disolución de  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)$  Na (2,3226 grs.) otra de cloruro de bario que contiene la canti-

S O B R E T R E S C U P R O T I O S U L F A T O S C O M P L E J O S D E B A R I O

dad calculada estequiométricamente (38,13 c.c. de una sol. 0,3047 N. de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ ), según la reacción



se obtiene un precipitado de color amarillo pálido, que se filtró y secó con alcohol y éter.

Una muestra de 202,2 mgrs. del producto seco, se oxidó con  $\text{NO}_3\text{H}$  fumante y se filtró el sulfato de bario precipiado. Por adición de cloruro de bario precipitó una nueva cantidad de sulfato bárico (ya que en la oxidación todo el azufre del compuesto se oxida a sulfato, el bario que contiene sólo basta para precipitar la cuarta parte del azufre total). En los líquidos de filtrado se determinó el cobre por yodometría.

Bario ..... 95,8 mgrs.  $\text{SO}_4\text{Ba} = 54,4$  mgms. Ba y 22,9 mgrs.  $\text{S}_2\text{O}_3^-=$ .  
Tiosulfato .. 300,0 mgrs.  $\text{SO}_4\text{Ba} = 72,0$  mgms.  $\text{S}_2\text{O}_3^-$ .  $\text{S}_2\text{O}_3^-$  total = 94,9  
mgrs.

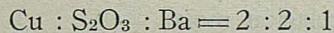
Cobre ..... Consumidos, 7,90 c.c. de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  0,1019 N. = 51,1 mgrs.  
de Cu.

Cobre ..... 51,1 mgrs. = 0,8 m. moles

Bario ..... 56,4 mgrs. = 0,4 m. moles

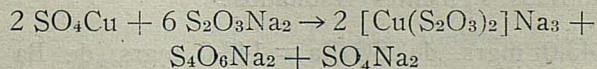
Tiosulfato .. 94,9 mgrs. = 0,8 m. moles

La suma  $51,1 + 56,4 + 94,9$  mgrs. = 202,4 mgrs. es el 100,09 % de la muestra tomada. El producto aislado cristaliza anhidro y según los datos analíticos tenemos una relación molar



es decir, una fórmula  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)]_2 \text{Ba}$ .

B. EL COMPUUESTO  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]_2 \text{Ba}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . — Para intentar aislar la sal de bario correspondiente al anión  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$  comenzamos por repetir la preparación de la sal sódica del modo descrito por RIABCHICOV y SILNICHENCKO (4). Si la disolución acuosa obtenida según el modo descrito por estos autores



se trata con alcohol, se produce la separación de un líquido aceitoso que, en lugar de separar cristales incoloros como ellos describen, se descompone en el transcurso de horas, aun guardándolo a baja temperatura, por lo que los cristales finalmente obtenidos están contaminados con los productos de descomposición. La repetición de los ensayos nos condujo siempre al mismo resultado.

Por ello modificamos el método de trabajo operando del modo siguiente:

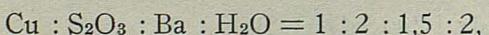
Preparamos una disolución acuosa de  $[CuS_2O_3]_2Na_3$  del modo descrito y en las relaciones molares dadas por la ecuación anterior. La disolución clara se trató con alcohol hasta que se produce el desmezcle y se forman dos capas líquidas con una superficie de separación. Como USÓN (8) ha demostrado anteriormente, en estas condiciones el producto disuelto se acumula en la capa inferior. Por esto, retiramos con una pipeta casi toda la capa superior (que contiene los iones extraños producidos en la reacción de formación del cuprotiosulfato sódico) y la inferior la tratamos con unos c. c. de agua destilada, agitamos y volvimos a tratar con alcohol hasta reproducir el desmezcle. Repitiendo esta operación varias veces obtuvimos, finalmente, una disolución de la sal sódica libre de iones extraños. El aceite se diluyó con agua destilada y se trató con un ligero exceso sobre la cantidad calculada de cloruro de bario, añadida en forma de disolución diluida, gota a gota y agitando. Se formó un precipitado amarillo que se lavó con agua, alcohol y, finalmente, con éter. Una vez seco, al aire, tomamos una muestra para proceder al análisis previa oxidación con nítrico fumante. El modo de operar fué como en el caso anterior. La muestra tomada era de 4153,3 mgrs.

Bario ..... 2610,4 mgrs. de  $SO_4Ba = 1536,7$  mgrs. de Ba y 500,8 mgrs. de  $S_2O_3^=$ .

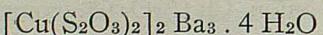
Tiosulfato .. 5088,6 mgrs. de  $SO_4Ba = 1221$  mgrs. de  $S_2O_3^=$   $S_2O_3^=$  total = 1792,3 mgrs.

Cobre ..... Consumidos 82,40 c. c. de  $S_2O_3Na_2$  0,0956 N. = 500,2 mgrs. de Cu.

Pasando a moles, la relación molar



es decir, una fórmula doble



El análisis de una muestra de 338,8 mgrs. tomada de una preparación independiente dió los siguientes resultados:

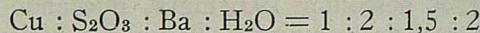
Bario ..... 243,0 mgrs. de  $SO_4Ba = 143,0$  mgrs. de Ba y 54,3 mgrs. de  $S_2O_3^=$ .

Tiosulfato .. 419,1 mgrs. de  $SO_4Ba = 100,6$  mgrs. de  $S_2O_3^=$ .

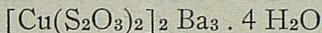
Cobre ..... Consumidos 6,34 c. c. de  $S_2O_3Na_2$  0,0956 N. = 38,4 mgrs. de Cu.

Como en esta ocasión la oxidación del producto se hizo con  $H_2O_2$ , que

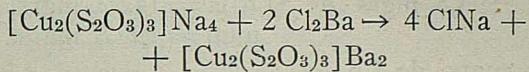
lleva sulfatos, es preciso descontar los añadidos con el oxidante, que fueron 14,9 mgrs. Pasando a moles resulta nuevamente una relación molar



como corresponde a la fórmula



C. EL COMPLEJO  $[\text{Cu}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]\text{Ba}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . — Del mismo modo que en el caso anterior la sal sódica es difícil de aislar en estado de pureza. Por ello, prescindimos de aislarla y nos limitamos a tratar su disolución, preparada según el método de RIABCHIKOV y SILNICHENKO, del mismo modo que hemos descrito en el apartado anterior. La solución pura así obtenida se trató con la cantidad de cloruro bárico en disolución diluida (en un ligero exceso) prevista según la ecuación



Operando de este modo se obtiene un precipitado blanco que se lavó por decantación y luego se filtró y escurrió a la trompa, lavando con alcohol y, finalmente, con éter y dejándolo secar al aire.

Una muestra de 484,1 mgrs. del producto seco se oxidó con ácido nítrico fumante.

Las determinaciones de cobre, bario y sulfato se hicieron como en los casos anteriores, obteniéndose los siguientes resultados:

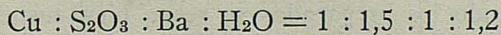
Bario ..... 282,2 mgrs.  $\text{SO}_4\text{Ba} = 166,1$  mgrs. de Ba y 67,7 mgrs. de  $\text{S}_2\text{O}_3$ .

Tiosulfato .. 553,4 mgrs.  $\text{SO}_4\text{Ba} = 132,8$  mgrs. de  $\text{S}_2\text{O}_3$ .

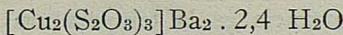
$\text{S}_2\text{O}_3 = \text{total} = 200,5$  mgrs.

Cobre ..... Consumidos 13,50 c.c. de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  0,0956 N. = 81,9 mgrs de Cu.

Pasando a moles, se obtiene una relación



es decir una fórmula



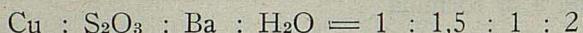
El análisis de otra muestra de 304,3 mgrs., tomada de otra preparación independiente, dió los siguientes resultados:

Bario ..... 170,0 mgrs. de  $\text{SO}_4\text{Ba} = 100,2$  mgrs. Ba y 40,8 de  $\text{S}_2\text{O}_3$ =

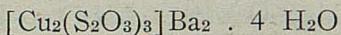
Tiosulfato ... 425,4 mgrs. de  $\text{SO}_4\text{Ba} = 102,0$  mgrs. de  $\text{S}_2\text{O}_3$ =  $\text{S}_2\text{O}_3 = \text{total} = 142,8$  mgrs.

Cobre ..... Consumidos 8,88 c.c. de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  0,0956 N. = 53,9 mgrs. de Cu.

En esta ocasión la oxidación de la muestra se hizo con 20 c.c. de agua oxigenada que contiene una cierta cantidad de sulfatos. Por ello, del tiosulfato determinado debemos descontar 19,6 mgrs., quedando 123,2 mgrs. de  $S_2O_3^=$  como contenido real de la muestra. Pasando a moles se obtiene una relación



es decir, una fórmula



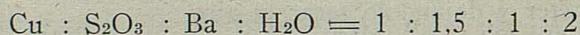
El análisis de otra muestra de 457,6 mgrs., procedente de otra preparación independiente, dió los siguientes resultados:

Bario ..... 242,2 mgrs. de  $SO_4Ba = 142,6$  mgrs. de Ba y 57,6 mgrs. de  $S_2O_3^=$ .

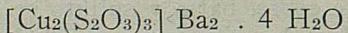
Tiosulfato ... 593,5 mgrs. de  $SO_4Ba = 142,2$  mgrs. de  $S_2O_3^=$ .  
 $S_2O_3^=$  total = 199,8 mgrs.

Cobre ..... 72,1 mgrs. de Cu.

Pasando a moles se obtiene una relación



es decir una fórmula



De las tres muestras analizadas, dos tienen la misma composición mientras la primera está menos hidratada.

Se ha observado que manteniendo los productos preparados en desecadores de cloruro cálcico se produce una pérdida de peso, pero como los tres cuprotiosulfatos preparados son fácilmente descomponibles, el efecto de deshidratación queda enmascarado por la descomposición de las muestras. Esta descomposición es muy rápida cuando los productos se encuentran húmedos y se hace patente por un ennegrecimiento progresivo, debido a la separación de  $SCu$  negro. Cuando los preparados se secan bien suspendiéndoles en alcohol, filtrando y lavando con éter anhidro, la velocidad de descomposición se disminuye mucho.

Otro factor de importancia es la temperatura. Calentando una suspensión de cualquiera de los tres productos en agua se precipita rápidamente sulfura de cobre negro. También se forma sulfuro de cobre calentando los productos sólidos. Por ello, es conveniente guardar las muestras preparadas en un recinto frío con objeto de hacer más lenta su descomposición.

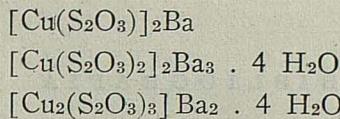
Las propiedades mencionadas coinciden con las observadas en este Laboratorio en el caso de otros cuprotiosulfatos (<sup>5,6,7</sup>).

Las tres sales complejas son poco solubles en agua. La determinación de la solubilidad (<sup>9</sup>) a  $0^\circ C.$  del compuesto  $[Cu(S_2O_3)_2]_2Ba_2 \cdot 4 H_2O$ , dió como resultado 0,82 grs./ litro.

S O B R E T R E S C U P R O T I O S U L F A T O S C O M P L E J O S D E B A R I O

C O N C L U S I O N E S

1.<sup>a</sup> Hemos preparado tres cuprotiosulfatos de bario que corresponden a las fórmulas



2.<sup>a</sup> Las tres sales complejas son poco solubles en agua. Una determinación de la solubilidad a 0°C. de la sal  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]_2\text{Ba}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  dió como resultado 0,82 grs./litro.

3.<sup>a</sup> El calentamiento de una suspensión en agua de cualquiera de las tres sales lleva consigo su rápida descomposición precipitándose SCu negro.

4.<sup>a</sup> El mismo proceso tiene lugar más lentamente en los compuestos sólidos. Una buena desecación y su conservación a temperatura baja son necesarias para aumentar su estabilidad.

Zaragoza, Noviembre de 1955.

LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA  
DE LA FACULTAD DE CIENCIAS.

B I B L I O G R A F I Á

- (1) A. ROSEMHEIM y S. STEINHAÜSER. — Z. anorg. Chem., 25, 90, 103, 1900.
- (2) W. MUTHMANN y L. STÜTZEL. — Ber., 31, 1372, 1898.
- (3) G. SPAGU y J. G. MURGULESCU. — Kolloid Zeit., 91, 294, 1940.
- (4) D. I. RIABCHIKOV y V. G. SILNICHENKO. — Bull. Acad. Sci. U.R.S.S., 19-26, 1947.
- (5) R. USÓN. — Universidad, N.<sup>o</sup> 4, 1950.
- (6) R. USÓN. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, T. VI, 7, 1951.
- (7) BONA (V. M.). — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, T. VII, 95, 1952.
- (8) R. USÓN. — Tesis. Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, T. V, 77, 1951.
- (9) W. G. PALMER. — "Experimental Physical Chemistry", pág. 68. Cambridge University Press. 1946.

# APORTACIONES AL CONOCIMIENTO DEL HIDRURO DE ALUMINIO

por EGON WIBERG y RAFAEL USON

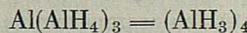
El hidruro de aluminio fue preparado por primera vez por WIBERG y STECHER (1) sometiendo una mezcla de trimetilaluminio e hidrógeno a la acción de una descarga eléctrica y tratando la mezcla de reacción que resulta por un método de fraccionamiento bastante complicado.

Unos años más tarde, investigadores americanos encontraron un método más sencillo (2) de preparar una disolución etérea de hidruro de aluminio, haciendo uso de la reacción entre alanato de litio y cloruro de aluminio



La disolución etérea recientemente preparada es transparente pero pronto comienza a enturbiarse y a separar copos blancos y voluminosos de fórmula bruta  $(\text{AlH}_3)_x$  y magnitud molecular desconocido.

Si la reacción anterior transcurriese como ha sido formulada, hidruro de aluminio obtenido podría imaginarse como un alanato de aluminio, es decir, como hidruro de aluminio tetramero



Sin embargo, nuestras investigaciones han demostrado (3) que las disoluciones de hidruro de aluminio recientemente preparadas contienen hidruro de aluminio monomero, probablemente en forma de un eterato  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{OR}_2$ . El hecho de la separación de un producto insoluble de magnitud molecular desconocida, señala la existencia de un proceso de polimerización en la disolución, para el que caben dos alternativas: o bien los copos de hidruro de aluminio  $(\text{AlH}_3)_x$ , polímero, que se separan, se forman inmediatamente antes de su precipitación o su formación progresiva atraviesa por una serie de estados intermedios  $(\text{AlH}_3)_n$ , siendo  $1 < n < x$ . Entre estas dos posibilidades podría discernirse con ayuda de determinaciones de peso molecular realizadas en disoluciones etéreas «viejas».

A tal efecto, se sometió una disolución etérea, de una edad de seis días, a una determinación ebulloscópica de su peso molecular. La cantidad de soluto se estableció por determinación cuantitativa del aluminio después de la medida.

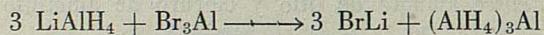
Los resultados de la ebulloscopia, realizada por el método de SWIETOSLAWSKI, fueron los siguientes:

AlH <sub>3</sub> mgrs.	Empleado Eter grs.	Elev. p. e. °C	Encontrado Peso molecular
472,0	96,0	0,290	36,5

Contenido en hidruro de aluminio calculado a partir de 803,2 mgrs. de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 424,9 mgrs. de aluminio.

Aunque el resultado es ligeramente más alto que el peso molecular del AlH<sub>3</sub> (30), no es suficientemente elevado como para permitir establecer la existencia de polímeros en la disolución, sino, en todo caso, en muy pequeña cantidad. Por ello, sustancialmente, debe admitirse que las disoluciones etéreas de hidruro de aluminio contienen sólo la forma monómera y la polimerización va acompañada de la inmediata separación de los agregados polimoleculares formados.

Por otra parte, si se prepara una disolución etérica de hidroruro de aluminio, empleando bromuro de aluminio, en lugar del cloruro, es decir, operando según la ecuación de reacción



la separación de copos del polímero (AlH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> parece tener lugar con menor velocidad. Sin embargo, como quiera que el bromuro de litio que se forma en este caso es soluble en éter (si se opera en disoluciones diluidas no precipita nada, si en concentradas, precipita una parte y el bromuro de litio restante queda en la disolución) no se puede determinar si en este caso tenemos realmente BrLi y AlH<sub>3</sub> o una mezcla de BrLi, AlH<sub>3</sub> y LiAlH<sub>4</sub> y Br<sub>3</sub>Al que no han reaccionado.

Aceptando, momentáneamente, que operando con bromuro de aluminio se obtiene también una disolución etérica de hidruro de aluminio (con bromuro de litio como impureza), quisimos comprobar de un modo cuantitativo la mayor estabilidad, observada cualitativamente, en comparación con las disoluciones puras de AlH<sub>3</sub>, preparadas con cloruro de aluminio. Para ello, preparamos dos disoluciones: a) 83,8 cc. de una disolución etérica de alanato de litio (1140 mgrs. LiAlH<sub>4</sub>) se trataron con 32,0 cc. de una disolución etérica de cloruro de aluminio anhídrico (1335 mgrs. Cl<sub>3</sub>Al) en un largo tubo de vidrio, seco y provisto con un tapón esmerilado. Las concentraciones de las disoluciones de alanato de litio y cloruro de aluminio, empleadas para la preparación, se determinaron previamente por valoración de su contenido en aluminio y cloruro, respectivamente.

b) 83,8 cc. de una disolución de alanato de litio (1140 mgrs. LiAlH<sub>4</sub>) se trataron con 22,7 cc. de una disolución etérica de bromuro de aluminio (2667 mgrs. Br<sub>3</sub>Al). Se formó un precipitado de bromuro de litio, debido a la concentración de las disoluciones se rebasó el producto de solubilidad del BrLi) y la disolución se decantó a un frasco seco de 200 cc. con tapón esmerilado. La disolución de bromuro de aluminio utilizada, tenía una concentración perfectamente conocida por valoración del Br- contenido en una muestra.

APORTACIONES AL CONOCIMIENTO DEL HIDRUTO DE ALUMINIO

Algunos minutos después de efectuadas ambas preparaciones a) y b) se tomaron muestras de 5 cc. de cada una de ellas y se determinó su contenido en aluminio. Determinaciones análogas se hicieron después de 24, 48, 72, 240 y 888 horas. Los resultados de tales determinaciones se recogen en la siguiente Tabla

Muestra tomada c. c.	Tiempo en horas	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> encontrado		Pérdida en aluminio			
		a) mgrs.	b)	a) mgrs.	%	b) mgrs.	%
5	0	87,5	98,2	—	—	—	—
5	24	83,0	95,5	2,4	5,18	1,4	2,69
5	48	80,4	94,2	3,8	8,20	2,1	4,04
5	72	75,5	92,4	5,4	11,66	3,0	5,78
5	240	59,2	87,6	15,0	32,39	5,6	10,79
5	888	40,1	—	25,1	54,20	—	—

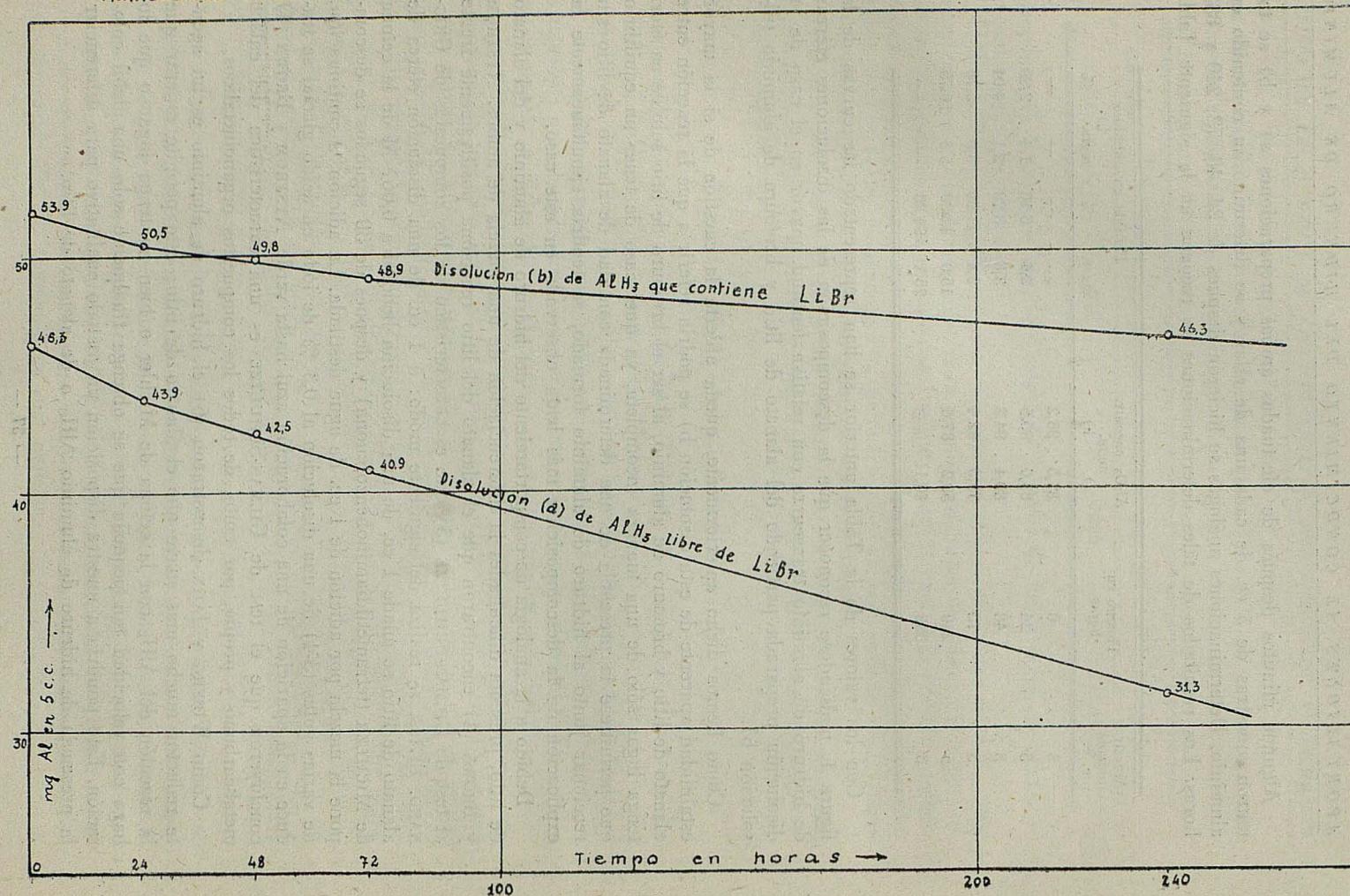
Con los valores de la Tabla anterior se han representado las curvas de la figura 1, pudiéndose reconocer que la descomposición de las disoluciones etéreas de hidruto de aluminio transcurre con relativa lentitud, mayor en el caso de la disolución preparada partiendo del alanato de litio y bromuro de aluminio (disolución b).

Como hemos dicho anteriormente, queda abierta la cuestión de si la mayor estabilidad aparente de esta disolución b) se podría referir a que la reacción entre alanato de litio y bromuro de aluminio, al ser el bromuro de litio soluble en éter, tenga lugar sólo de una manera incompleta, ya que, caso de tener un equilibrio que permitiese la presencia de una determinada cantidad de alanato de litio sin reaccionar junto al hidruto de aluminio formado, se tendría simultáneamente la explicación de la descomposición más lenta observada en este caso.

Debido a la analogía de comportamiento del hidruto de aluminio y del alanato de litio, presenta dificultades la diferenciación de una mezcla de ambos. NYSTROM y BROWN (4) encontraron que el alanato del litio reacciona positivamente frente al test de GILMAN-SCHULTZE (5) que es característico de los compuestos de GRIGNARD. El test se realiza del siguiente modo: a 1 cc. de una disolución etérica de alanato de litio se añade 1 cc. de una disolución bencénica 0,067 M de la cetona de MICHLER (tetrametildiaminobenzofenona) y después de 30 segundos se descompone la mezcla por adición de 1 cc. de agua destilada. La adición, a continuación, de varias gotas (3-4) de una disolución al 0,3 % de iodo en ácido glacial se traduce en la aparición de una colaboración azul hasta verde. NYSTROM y BROWN (4) concluyeron que el test de GILMAN-SCHULTZE es una característica del enlace metal-carbono y propio, por tanto, de todos los compuestos organometálicos.

Como WIBERG y JAHN demostraron (6) el hidruto de aluminio es un agente reductor mucho más suave que el alanato de litio; esto permite esperar que la reacción del AlH<sub>3</sub> con la cetona de Michler o bien no tenga lugar o que lo haga con velocidad tan pequeña que se obtenga finalmente solo una débil coloración. Esto pondría a nuestra disposición un método cualitativo para diferenciar la presencia de hidruto de aluminio AlH<sub>3</sub> o de alanato de litio.

FIGURA 1.  
TRANSCURSO DE LA DESCOMPOSICION DE LAS SOLUCIONES ETEREAS DE  $\text{AlH}_5$



Con objeto de intentar realizar esta posibilidad, procedimos del modo siguiente:

Varias muestras de 1 cc. de disoluciones etéreas de alanato de litio de distinta concentración fueron sometidas al test de Gilman-Schultze, realizado del modo descrito antes. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla.

Muestra tomada	Contenido en LiAlH <sub>4</sub>	Resultados del test de Gilman-Schultze
1 c.c.	13,6 mgrs.	Intensa coloración azul de ambas capas.
1 c.c.	1,36 mgrs.	Intensa coloración azul de ambas capas.
1 c.c.	0,54 mgrs.	Intensa coloración azul de ambas capas.
1 c.c.	0,27 mgrs.	Después de 2 min. col. verde en amb. capas.
1 c.c.	0,13	
1 c.c.	0,06	Incoloro aun después de cinco minutos.

Como puede verse en la Tabla, es posible determinar con seguridad la presencia de 0,27 mgrs. LiAlH<sub>4</sub>/cc. de disolución etérica.

Operando en las mismas condiciones, 1 cc. de una disolución de hidruro de aluminio, preparada a partir de alanato de litio y cloruro de aluminio y que contiene 10,2 mgrs. de AlH<sub>3</sub>/cc., da una coloración solo ligeramente más intensa que la provocada por 0,27 mgrs. de LiAlH<sub>4</sub>/c.c. Además, 1 c.c. de una disolución preparada a partir de alanato de litio y bromuro de aluminio, *se comporta en todo análogamente* como la disolución de AlH<sub>3</sub> que no contiene bromuro. En caso de que empleando bromuro de aluminio la formación del AlH<sub>3</sub> no fuese prácticamente completa, el LiAlH<sub>4</sub> que quedaría sin reaccionar hubiese provocado la aparición de una coloración azul intensa.

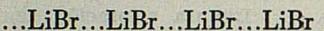
Resumiendo estos resultados tenemos, pues, que la formación del hidruro de aluminio transcurre esencialmente del mismo modo tanto si se emplea cloruro como bromuro de aluminio, a pesar de que en este último caso no se forma un compuesto insoluble que provoque el desplazamiento del equilibrio de izquierda a derecha.

Una interpretación de este comportamiento procede del hecho de que el bromuro de litio se encuentra, en disolución etérica, no disociado en iones o en forma monomolecular sino, por el contrario, asociado, como lo demuestran las determinaciones ebulloscópicas de su peso molecular realizadas según el método de SWIETOSLAWSKY, que se recogen en la siguiente Tabla:

BrLi mgrs.	Empleado	Eter grs.	Elevación del p. e. °C	Encontrado	Peso molecular
1072		96,0	0,078		311
1608		96,0	0,109		330
2160		96,0	0,140		350

Los resultados obtenidos en el caso de tres disoluciones (de las que la tercera debe de ser prácticamente saturada, ya que se preparó por calentamiento a reflujo durante 24 horas, de bromuro de litio en eter anhidro), representan valores que oscilan entre 3,5 y 4 veces el valor calculado para BrLi (Peso mol. BrLi=87; Peso mol. (BrLi)<sub>3,5</sub>=304,5; Peso mol. (BrLi)<sub>4</sub>=342).

Esta asociación puede interpretarse aceptando que los iones Li, que poseen un alto campo electrostático, actúan sobre los grandes y fácilmente polarizables iones bromuro Br dando lugar a la formación de puentes de halógeno entre los átomos de litio.



B I B L I O G R A F I A

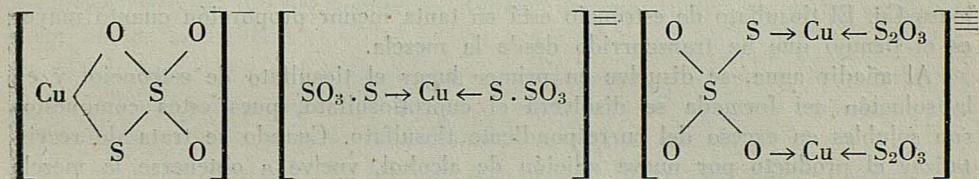
- (1) E. WIBERG y O. STECHER.—Ber. 75, 2003, 1942.
- (2) A. E. FINHOLT, A. C. Bond jr. y H. I. Schlesinger J.A.C.S. 69, 1199, 1947.
- (3) E. WIBERG, H. GRAF y R. USÓN.—Zeit. anorg. Chem., 272, 221, 1953; Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, VII, 107, 1952.
- (4) R. F. NYSTRON y W. G. BROWN.—J.A.C.S., 70, 3738, 1948.
- (5) H. GILMAN y R. SCHULTZE.—J.A.C.S., 47, 2002, 1925.
- (6) E. WIBERG y A. JAHN.—Zeit. Naturforschung, 7 b, 580, 1952.

# SOBRE UN CUPROTIOSULFATO DE ESTRONCIO

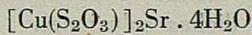
por JOSE MARIA MIGUEL ARAQUISTAIN

El estudio de los cuprotiosulfatos como sales complejas en las que el cobre monovalente forma el anión con el grupo  $S_2O_3^-$ , se inicia con los trabajos de SPACU Y MURGULESCU (1), y los de RIABCHIKOV y SILVICHENKO (2), quienes obtienen varios cuprotiosulfatos alcalinos.

Posteriormente, R. USÓN (3) prepara los de níquel, cobalto y manganeso, M. BOINA (4) un cuprotiosulfato de calcio y, por último, C. ROMERO y R. USÓN (5) tres de bario, cuyos aniones responden a las fórmulas

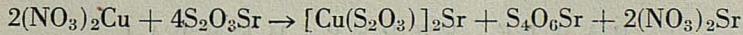


En el presente trabajo se describe la preparación y algunas propiedades de un cuprotiosulfato de estroncio cuya fórmula es



## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

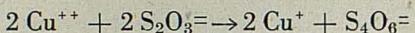
Si se mezclan dos disoluciones de nitrato cúprico y de un tiosulfato, en la relación molar 1 : 2, el ion cúprico se reduce a cuproso, el cual se une con el grupo tiosulfato para formar el anión  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ . En el caso del tiosulfato de estroncio la reacción es la siguiente:



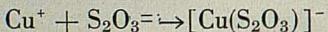
Si al líquido procedente de la mezcla de dos disoluciones diluidas de tiosulfato de estroncio y nitrato de cobre en la relación indicada, se añaden, poco tiempo después de mezclarlas, dos volúmenes de alcohol, precipita un producto blanco que se disuelve fácilmente en agua. Tanto el producto sólido como su disolución acuosa decoloran el yodo, a la vez que se precipita yoduro cuproso.

No obstante, el hecho de que el precipitado sea soluble en agua, ya parece indicar que no se trata del compuesto buscado, puesto que las sales correspondientes de calcio y bario son muy poco solubles en agua. Esta suposición viene a confirmarla el análisis, que revela un considerable exceso de estroncio, variable además según las muestras, respecto al valor calculado a partir de cualquier fórmula posible.

Una posible explicación del comportamiento de tales disoluciones al añadir alcohol es la siguiente: El proceso de formación del complejo tiene lugar en dos partes (6). En la primera, el ión cúprico es reducido a cuproso



y el ión cuproso se une, posteriormente, a los iones  $\text{S}_2\text{O}_3^-$  para formar el anión complejo



Esta segunda reacción debe ser más lenta que la primera reacción iónica, de modo que al añadir alcohol a la disolución, precipitará una mezcla del cuprotiosulfato de estroncio y del tiosulfato que todavía no se ha unido con los iones Cu. El tiosulfato de estroncio está en tanta menor proporción cuanto mayor es el tiempo que ha transcurrido desde la mezcla.

Al añadir agua, se disuelve en primer lugar el tiosulfato de estroncio, y en la solución así formada se disolverá el cuprotiosulfato, pues estos compuestos son solubles en exceso del correspondiente tiosulfato. Cuando se trata de recristalizar el producto por nueva adición de alcohol, vuelve a obtenerse la mezcla de cuprotiosulfato y tiosulfato en idéntica proporción.

Si las disoluciones de nitrato de cobre y tiosulfato de estroncio son concentradas, al dejar su mezcla durante veinticuatro horas a unos  $3^\circ\text{C}$ , se obtienen unas agujas blancoamarillentas, siendo la precipitación tanto más rápida cuanto mayor es la concentración de dichas soluciones.

Del análisis del producto así obtenido se deduce su fórmula.

Este cuprotiosulfato es muy poco soluble en agua.

Como los demás compuestos de este tipo, es muy sensible a la acción de la humedad y del calor; la descomposición es particularmente rápida si se calienta o se humedece.

Sobre sulfúrico, a la temperatura ambiente, pierde fácilmente una molécula de agua de cristalización. Antes de llegar a perder totalmente la segunda, el producto empieza a ennegrecerse.

## P A R T E   E X P E R I M E N T A L

*Productos de partida.* — Hemos obtenido el tiosulfato de estroncio pasando  $\text{SO}_2$  por una disolución de polisulfuro de estroncio, obtenida calentando una suspensión acuosa de azufre e hidróxido de estroncio, filtrando y precipitando con alcohol (7).

También hemos preparado el tiosulfato de estroncio según las indicaciones de PORTILLO (8), mezclando soluciones saturadas de cloruro de estroncio y tiosulfato sódico. El producto que precipita se recristaliza con alcohol.

El nitrato de cobre de que disponemos tiene una acidez excesiva, por lo cual lo neutralizamos, agitándolo con un exceso de carbonato de cobre. Así se obtiene, después de filtrar, una solución con un pH de 4 aproximadamente.

Valoramos las disoluciones de tiosulfato de estroncio y nitrato de cobre con objeto de conocer exactamente los volúmenes que corresponden a la relación 2 : 1 de tiosulfato/nitrato. En la preparación del producto hemos empleado una disolución de  $(NO_3)_2 Cu \cdot 3H_2O$  que contenía 0,286 gr. de cobre por centímetro cúbico, y otra de  $S_2O_3Sr \cdot 5H_2O$ , 0,8787 N.

*Preparación del cuprotiosulfato de estroncio.* — Mezclamos las dos disoluciones, y después de filtrar el líquido ligeramente opalino que así se obtiene, queda una solución de color amarillo verdoso. Dejada estar en una nevera con hielo a una temperatura de unos 3° C, se observa, al cabo de unos instantes, la aparición de pequeños cristales, que se convierten, después de veinticuatro horas, en agujas de color blanco amarillento.

Si la mezcla de las dos disoluciones se deja estar a la temperatura ambiente, la cristalización transcurre con mayor rapidez, pero el conjunto empieza a descomponerse al cabo de unas doce horas.

El producto obtenido lo lavamos en primer lugar con agua, después con alcohol de 96° y, por último, con éter anhidro con objeto de eliminar la humedad totalmente. Una vez que se ha evaporado el éter, procedemos al análisis del compuesto con el fin de determinar su fórmula.

*Análisis del producto.* — Ponemos en un vaso una muestra pesada, añadimos agua regia y calentamos en baño de arena, agitando con frecuencia. De esta manera el azufre se oxida a  $SO_4^=$  que formará  $SO_4Sr$  con el estroncio presente.

Evaporamos a sequedad al baño maría, puesto que el sulfato de estroncio es bastante soluble en los ácidos clorhídrico y nítrico diluidos. Añadimos al residuo unos centímetros cúbicos de agua destilada y ácido sulfúrico diluido, con lo que queda el sulfato de estroncio sin disolver.

Como al agregar alcohol para lograr la total precipitación del sulfato de estroncio, también precipita el sulfato de cobre, es preciso eliminar el cobre en forma de sulfuro. Separamos, pues, por filtración el  $SO_4Sr$  y pasamos corriente de sulhídrico; después de filtrar nuevamente, añadimos al líquido un volumen igual de alcohol, dejamos reposar doce horas y volvemos a filtrar el escaso precipitado que así se obtiene por el mismo filtro que nos sirvió para recoger el sulfato de estroncio. Despues se lava con alcohol, se calcina y se pesa.

El sulfuro de cobre lo disolvemos en agua regia y en esta solución analizamos el cobre por el método de NISSENNON y NEUMANN (9).

El azufre lo determinamos en otra muestra. Añadimos agua regia y cloruro sódico para fijar en forma de sulfato sódico el  $\text{SO}_4^=$  que se forma. Evaporamos a sequedad, primero en baño de arena, agitando y luego al baño maría. Después de añadir agua destilada y filtrar, queda en el filtro una parte del  $\text{SO}_4^=$  en forma de sulfato de estroncio. El resto lo precipitamos en el filtrado añadiendo cloruro bárico.

Del valor para el azufre, deducido a partir de los pesos de los sulfatos de bario y estroncio, calculamos el correspondiente al grupo tiosulfato.

El agua la determinamos por diferencia.

En la Tabla I se indican los valores medios de los análisis realizados, junto con los teóricos deducidos de la fórmula

TABLA I

	% encontrado	% calculado
Estroncio . . . . .	16,87	17,14
Azufre . . . . .	24,88	25,09
Tiosulfato . . . . .	43,50	43,87
Cobre . . . . .	25,33	24,87
Agua . . . . .	14,30	14,10

*Estabilidad.* — Colocamos en una estufa una muestra de cuprotiosulfato de estroncio. A los quince minutos se ha ennegrecido totalmente. La velocidad de descomposición es menor conforme disminuye la temperatura.

A la temperatura ambiente el producto comienza a ennegrecerse después de tres o cuatro días. Más tiempo se conserva si se guarda en la nevera a 3-5°C., pero sin que llegue a evitarse totalmente su descomposición.

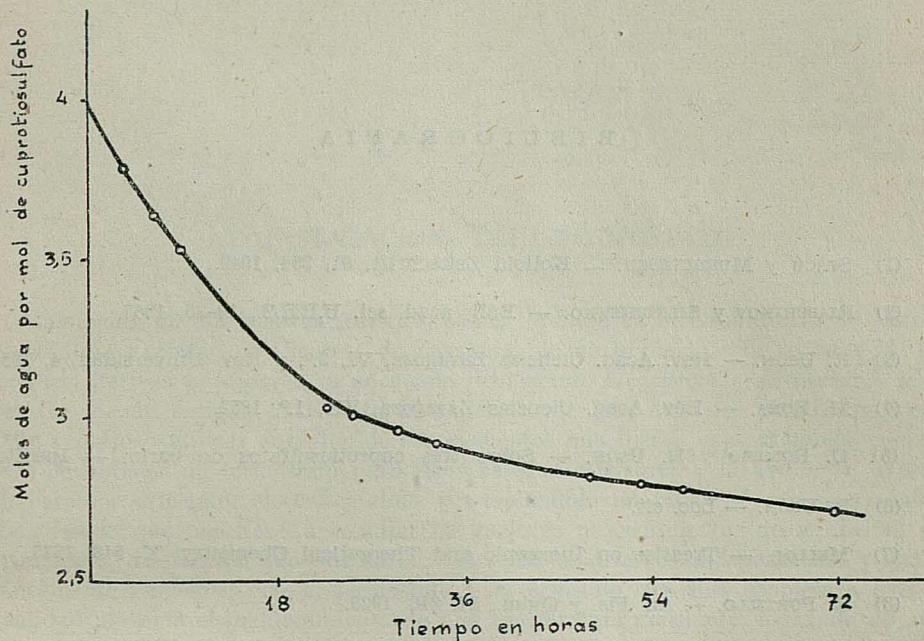
Cuando el producto está húmedo, si se deja a la temperatura ambiente, comienza a ennegrecerse a las pocas horas. Si la suspensión acuosa del cuprotiosulfato se hierve, la descomposición es instantánea y el cobre precipita en forma de sulfuro.

*Solubilidad.* — Con objeto de determinar esta constante física a 0°C., ponemos en un matraz 100 cc. de agua, y añadimos la suficiente cantidad de cuprotiosulfato para que siempre quede sólido sin disolver. Introducimos el matraz en hielo fundente y lo dejamos estar, agitando frecuentemente, durante 48 horas. Al cabo de este tiempo tomamos con una pipeta dos muestras del líquido claro, y analizamos el estroncio en la forma antes indicada. En 40 cc. de solución hay 0,0104 gr. de estroncio, lo que representa una solubilidad del cuprotiosulfato de 0'070 gr. en 100 cc.

*Deshidratación.* — Una muestra pesada se dejó estar en un desecador de sulfúrico a la temperatura ambiente.

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

Las pérdidas de peso de la misma, así como los moles de agua por mol de cuprotiosulfato que conserva el producto, se detallan en la Tabla II. La figura adjunta representa el transcurso de la deshidratación.



T A B L A   I I

Tiempo en horas	Peso muestra gr.	Moles de $H_2O$ por mol de cuprotiosulfato	Pérdida de peso mgs.
0	1,2308	4	—
3	1,2212	3,78	9,6
6	1,2149	3,64	15,9
8	1,2108	3,54	20,0
22	1,1890	3,04	41,8
25	1,1882	3,02	42,6
30	1,1864	2,96	44,4
33	1,1853	2,95	45,5
48	1,1794	2,82	51,4
52	1,1790	2,81	51,8
56	1,1785	2,79	52,3
72	1,1750	2,71	55,8

Laboratorios de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias y de Coloidoquímica del Instituto A. de G. Rocasolano. Zaragoza

B I B L I O G R A F I A

- (1) SPACU y MURGUDESCU. — Kolloid Zeitschrift, 91, 294, 1940.
- (2) RIABCHIKOV y SILNICHENKO. — Bull. acad. sci. U.R.S.S., 19-26, 1947.
- (3) R. USÓN. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, VI, 2.<sup>o</sup>, y Rev. Universidad, 4, 1950.
- (4) M. BONA. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, VII, 1.<sup>o</sup>, 1952.
- (5) C. ROMERO y R. USÓN. — Sobre tres cuprotiosulfatos de bario. — Inédito.
- (6) R. USÓN. — Loc. cit.
- (7) MELLOR. — Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, X, 543, 1935.
- (8) R. PORTILLO. — An. Fis. y Quim., 27, 248, 1929.
- (9) TREADWELL. — Química Analítica, II, 160, 1943.

# ESTUDIO DEL IODURO POTASICO COMO VENENO EN LA CATALISIS DE DESCOMPOSICION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO POR UN ELECTROPLATINSOL

por GONZALO GONZALEZ-SALAZAR GALLART y ANTONIO ARA BLESÁ

## A) INSTALACION DEL THERMOSTATO

Iniciación de éste y otros trabajos, fue el montaje en el Laboratorio de Termología de la Facultad de Ciencias de Zaragoza, de un termostato de la casa M. Bellenger. Pero al proceder a su adecuada instalación, la existencia en nuestros laboratorios de un antiguo termostato de regulación a gas, nos hizo pensar que sería muy ventajoso utilizar aquellos de sus elementos que fuesen aprovechables con objeto de obtener un termostato para temperaturas inferiores a la ambiente, al cual llamaremos criostato, electrificándolo y adaptándole un moderno relé electrónico. Esto fue lo que nos llevó a estudiar los mejores procedimientos de agitación, enfriamiento, calefacción suplementaria... etc. Así tendríamos independiente y simultáneamente resueltos, con el termostato y el criostato, los dos problemas que en realidad presenta el mantenimiento de una temperatura constante, logrando no sólo una mejor adaptación de cada aparato a su caso, sino además una mayor rapidez en la realización de un trabajo que suponga una serie de temperaturas, por poderse obtener, al mismo tiempo, si conviene, dos distintas, una superior y otra inferior a la temperatura ambiente.

Pronto nos convencimos de que de aquel antiguo aparato solo podría utilizarse el gran recipiente o baño, y aun así, adaptándole un dispositivo de nivel constante, ad hoc, que se mandó construir por no convenir perforar sus paredes ya que estaban esmaltadas interiormente; ni aun el procedimiento de agitación, que consistía en tres grandes paletas situadas en un plano, cerca de su fondo, se vió era conveniente conservar, pues en realidad, en tal forma, casi exclusivamente producía un movimiento de rotación horizontal de la totalidad del agua, sin originar su conveniente revolución en sentido vertical. Tras muy diversas pruebas realizadas llegamos a la conclusión de que la mejor agitación se conseguía mediante el rápido giro de un eje con tres pisos, de tres pequeñas paletas en hélice cada uno, en el centro de una torre central o cilindro hueco, aproximadamente concéntrico con el baño, que no llega a su fondo, y que por su parte superior tiene muchos orificios; el giro de las paletas origina un rápido descenso de la columna de agua por el interior de la torre, compensándose así, por reacción, al menos en parte, el peso del rotor, que además no hace falta tenga la potencia que necesitaba el primitivo procedimiento de grandes paletas. La rotación de

salida del agua de tal columna origina también la de la totalidad del baño, con lo que la agitación es completa en cualquier sentido.

Este criostato, dados los elementos de que disponíamos, había de pertenecer al grupo de los de enfriamiento continuo un poco excesivo, con calentamiento suplementario.

El enfriamiento se efectuaba mediante la circulación de un líquido previamente enfriado, por un serpentín en espiral colocado muy cerca del fondo del baño. Se ensayaron varios métodos para producir esta circulación del líquido refrigerante, por ejemplo con una bomba o con un difusor, en ambos casos en circulación cerrada, pero cuando en los trabajos a realizar no se hayan de obtener temperaturas inferiores a  $5^{\circ}\text{C}$ , es mucho más cómodo el emplear simplemente una trompa hidráulica como origen de tal circulación, por su mucha mayor sencillez, facilidad de regulación, economía y buen rendimiento.

Además, el estar originada dicha circulación por succión en un extremo del circuito en vez de por presión en el otro, presenta la grandísima ventaja de que es más difícil se produzcan fugas, por ejemplo, al romperse o salirse de su sitio los tubos de goma que empalman sus diferentes elementos, y en el caso de producirse habrá penetración de aire en el circuito de refrigeración pronto visible y subsanable, pero nunca goteo, o chorros, al exterior, del líquido que circula, con lo que resulta imposible el encharcamiento de la poyata donde esté instalado el aparato.

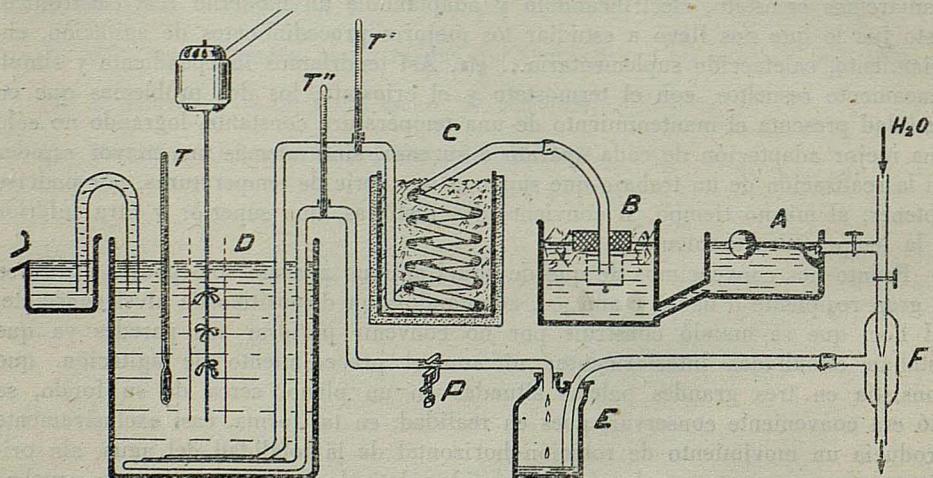


FIG. 1

La figura 1.<sup>a</sup> indica el dispositivo empleado: El recipiente A es un depósito de nivel constante, mediante un flotador; en el B ya se pone hielo abundante para tener agua casi a  $0^{\circ}$ , y de él parte la tubería de aspiración iniciada con un tamiz de tela metálica muy fina para evitar que pueda penetrar alguna suciedad que obstruyese los serpentines o alguna parte de la propia trompa F; este tamiz va sostenido por un gran corcho; el agua así refrigerada lo es hasta  $0^{\circ}$  al pasar por el serpentín contenido en el recipiente C totalmente lleno de hielo macha-

cado; y ya pasa directamente al serpentín refrigerante del criostato D, cuyo otro extremo termina en el vaso E, del cual es aspirada por la trompa hidráulica F. Este frasco E, por lo demás herméticamente cerrado, tiene por objeto ver el gasto de la corriente originada en el serpentín, que se regula mediante la pinza de Mohr P, por la forma en que se ve caer, a gotas más o menos espaciadas o a chorro más o menos grueso, y además como regulador de la circulación por las posibles variaciones de la presión del agua en la cañería de la trompa.

Se mide la temperatura del agua que circula por el serpentín refrigerante del criostato D, tanto a la entrada como a la salida de aquél, mediante los termómetros T' y T"; son estas lecturas en ellos las que plenamente nos indican la mayor o menor presión que se debe dar a la pinza P para obtener el gasto más conveniente, pues la trompa se deja siempre a pleno funcionamiento.

Si las temperaturas a obtener en el criostato hubiesen de ser inferiores a 5° C., el líquido a circular por el serpentín refrigerante debería estar por bajo de cero grados, no pudiéndose emplear entonces solo agua, pues se solidifica en el interior del serpentín C, obstruyéndolo, si en él se pone una mezcla de hielo y sal, por ejemplo; en tal caso será más conveniente una circulación cerrada para que por la trompa no se esté perdiendo constantemente el líquido empleado, pero como siempre es conveniente poder variar la velocidad de circulación, una bomba accionada por un motor tiene el gran inconveniente de que, si se regula con la pinza de Mohr, el motor se calienta por su régimen anormal, y si la regulación se hace por variación de las revoluciones del motor, las variaciones frecuentes del voltaje en la red industrial no permiten una circulación constante. Por estas razones los ensayos por nosotros realizados para régimen cerrado en la refrigeración han suministrado mejores resultados con difusores, pero no los detallamos ahora por no haberse empleado en este trabajo.

La calefacción suplementaria era eléctrica, correspondiendo siempre, puesto que la temperatura máxima de 30° no difería mucho de la ambiente (que solía ser de unos 20°) a los tipos de acción discontinua, y de todo o nada, es decir, que el flujo calorífico pasa bruscamente de un valor determinado a cero, e inversamente. Y hemos comprobado la gran influencia de la inercia térmica en la constancia de la temperatura; con resistencias calefactoras que tardan en alcanzar la máxima temperatura o en enfriarse, y en las que además su envoltura aislante y protectora suele ser, al menos en parte, también mala conductora del calor, la fluctuación de la temperatura del baño es relativamente grande. Estos inconvenientes se evitan extraordinariamente utilizando bombillas como focos caloríficos, con la ventaja además, no sólo de necesitar menos watios que aquéllas para igual rendimiento térmico, sino la de poderse cambiar con toda facilidad cuando, por ser temperaturas altas o bajas, conviene distinto número de watios. Esta calefacción por lámparas es, pues, la que utilizamos en todos los casos, siendo además muy cómodo poder observar el interior del baño por su iluminación periódica y frecuente, pues siempre hay partículas que demuestran el buen régimen de agitación, se ven mejor los termómetros... etc.

El mando del sistema de regulación fue del tipo corriente de mercurio, teniendo en cuenta su pequeña inercia térmica por buena conductividad, indepen-

dencia de las variaciones en la presión atmosférica... etc.; el recipiente de vidrio se mandó construir con las dimensiones indicadas por algunos tratados de prácticas como más convenientes, llenándose con mercurio destilado y utilizando como electrodo metálico un fino hilo de níquel.

Con un relé electrónico de la casa Philips, tipo GM 4802, quedaba completado todo el equipo necesario del criostato.

En el termostato Belenguer utilizamos también lámparas para resistencia calefactora. Con tales dispositivos hemos conseguido una fluctuación en la temperatura del baño de solo tres milésimas de grado, medida, a diversas temperaturas de las empleadas, con un buen termómetro Beckman. Como las temperaturas del baño se median con un termómetro patrón graduado en décimas de grado, es evidente la fijeza de la temperatura señalada por él durante las medidas.

También se pensó en que hay muchas ocasiones en que la temperatura del baño no debe descender entre dos determinaciones, por debajo de la que haya de mantenerse para la observación siguiente: Este es, por ejemplo, el caso de medir solubilidades de sales, cuyo coeficiente de solubilidad disminuya con la temperatura. Sabido es que alcanzar la saturación es muchísimo más lento cuando para ello se tiene que disolver sal, que cuando esta ha de cristalizar por partir de una solución de concentración tal que resultaría sobresaturada en las condiciones deseadas; luego es evidente que en tales casos será conveniente partir de una solución saturada a temperatura superior a la máxima de la serie a realizar, y sucesivamente irla disminuyendo. Esto lleva consigo que el baño del termostato deba estar siempre a temperatura superior, en un grado, por lo menos, de las que posteriormente hubieran de observarse, y como dejar constantemente funcionando los relés electrónicos tenía muy probables peligros de mal funcionamiento o averías a causa de las frecuentes y bastante grandes variaciones de tensión de la red eléctrica industrial de Zaragoza, pensamos montar otro regulador de temperatura para las noches, y horas alejadas de las observaciones que, aunque tuviese mayor fluctuación de temperatura, fuese menos delicado y de funcionamiento más seguro a pesar de las antedichas variaciones de voltaje. Esto se consiguió con un relé electromagnético suizo, de la marca «Saia», tipo Rjr, con termorregulador sólido; la fluctuación de temperatura en el baño, aun teniendo en cuenta que cuando él actuaba se dejaba sin agitación, venía a ser de medio grado; siempre, pues, desde una medida a otra, estará la temperatura del baño, como mínimo, a  $0,5^{\circ}$  sobre la que después hubiera de observarse, y así, añadiendo agua fría o hielo, se alcanzará en momento oportuno la temperatura deseada, conservándola entonces ya fija con agitación permanente y el relé electrónico, estando desconectado mientras tanto el «Saia» electromagnético, cuyo funcionamiento siempre ha sido perfecto, sin un solo fallo.

Por un termómetro de mínima colocado en el baño se tiene siempre la comprobación de que en ningún momento del intervalo entre dos medidas, el termostato había estado a temperatura inferior de la correspondiente a la próxima medida.

Es evidente que tal precaución no habrá que tomarla en el criostato, bastando, como es natural, hacer cesar la agitación, refrigeración y calentamiento suple-

mentario entre dos medidas, y seguir el orden descendente de temperaturas en las series de medidas.

Para conservar siempre en buen estado todos los contactos de estos relés citados, evitando las fuertes chispas de cierre y ruptura en sus circuitos de calefacción, hicimos que, por estos, actuasen a su vez sobre otros relés electromagnéticos de tipo más industrial, cuyos contactos eran los que realmente interrumpían las grandes intensidades de las lámparas. Aunque parecía complicarse ligeramente la instalación, se ganaba en la conservación de aquellos relés, y además se solucionaba el problema que nos planteaba el voltaje de 150 V. de la red industrial, frente a los 125 V. que necesitaban los relés electrónicos; así, además, el elevador —reductor que suministraba este potencial no hacía falta fuese de la gran potencia que hubiera sido necesaria si también tuviese que alimentar las lámparas de calefacción.

Dicho elevador-reductor se ha sustituído últimamente por un estabilizador electromagnético de tensión, ganando así en seguridad de funcionamiento y sencillez de manejo por no necesitar una vigilancia tan constante de la tensión.

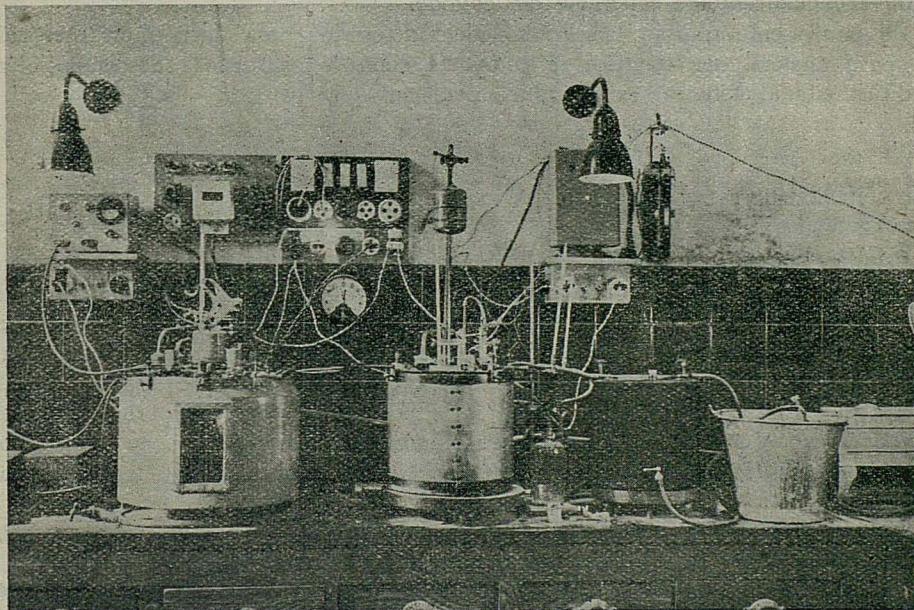


FIG. 2

Una instalación eléctrica adecuada, ha reducido al mínimo los interruptores necesarios para las manipulaciones, dotándolos además a todos ellos de lamparitas de control que aseguren en cada momento se hallan conectados los circuitos debidos, y desconectados los que no corresponden al régimen entonces deseado.

La vista del aparato totalmente montado aparece en la figura 2.<sup>a</sup>

## B) TRABAJO QUIMICO EXPERIMENTAL

### INTRODUCCIÓN

Las teorías propuestas para explicar la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno por los soles de platino, oro o paladio, tienden a suponer que las micelas de estos metales se recubren superficialmente de una capa de peróxido inestable que, reaccionando con el peróxido de hidrógeno, da lugar a su descomposición.

Uno de los autores ha estudiado en diferentes trabajos el fenómeno de que la presencia de unos miligramos de determinadas sustancias, denominadas por Bredig «venenos» del catalizador, paraliza total o parcialmente la descomposición citada, llegando a la conclusión de que la llamada «dosis mortal» es la misma por centímetro cuadrado, en diferentes cuerpos, y proponiendo el nombre de «dosis mortal específica» a dicha cantidad expresada en miligramos de veneno por centímetro cuadrado de superficie del coloide.

En el presente trabajo nos proponemos determinar esa dosis mortal específica para una sal que también se comporta como veneno en la descomposición catalítica citada. Esta sal es el ioduro potásico.

### PARTE EXPERIMENTAL

Seguimos la misma técnica empleada en los otros trabajos hechos sobre este mismo asunto, es decir, se preparan varios electroplatinsoles con el aparato de pulverización eléctrica del doctor LLANAS (1), se determinan sus radios micelares con arreglo al método Zsymondy, con lo que se puede calcular la superficie micelar y, por último, en el termostato que se describe en otra parte de este trabajo se determina la dosis mortal. Dividiendo la dosis mortal por la superficie micelar se tiene la dosis mortal específica, o sea el número de miligramos de ioduro potásico por centímetro cuadrado que son necesarios para paralizar la descomposición catalítica.

Mayores detalles sobre el procedimiento a seguir se podrán ver en otras publicaciones cuya cita bibliográfica damos a continuación (2), (3) y (4).

En este trabajo se ponen los líquidos a estudiar en tubos de ensayo de 300 centímetros cúbicos de capacidad, por su mayor facilidad para adaptarlos al termostato empleado.

Las soluciones que se necesitan para este estudio son:

- 1.<sup>o</sup> Una disolución aproximadamente 0,1 N. de peróxido de hidrógeno.
- 2.<sup>o</sup> Una disolución aproximadamente 0,1 N. de permanganato potásico.
- 3.<sup>o</sup> Una disolución de ioduro potásico que valorada contiene 8,032 grs. de sal por litro.

Las dos primeras disoluciones se valoran siguiendo los procedimientos corrientes de laboratorio, y el ioduro potásico se valora por gravimetría.

Se hizo primeramente un estudio de la descomposición del peróxido de hidrógeno por el ioduro potásico; los resultados vienen en la tabla I.

T A B L A I

Acción del ioduro potásico sobre el peróxido de hidrógeno					
	Tiempo en horas		19	24	48
Tubo I (testigo)	cc. de KMnO <sub>4</sub> gastados	0,10495 N.	8,10	8,00	7,95
Tubo II 4,016 mgs. de IK	cc. de KMnO <sub>4</sub> gastados	0,10495 N.	7,70	7,50	6,85
Tubo III 8,032 mgs. de IK	cc. de KMnO <sub>4</sub> gastados	0,10495 N.	7,00	6,68	5,50
Tubo IV 16,064 mgs. de IK	cc. de KMnO <sub>4</sub> gastados	0,10495 N.	5,25	4,70	2,70
Tubo V 24,096 mgs de IK	cc. de KMnO <sub>4</sub> gastados	0,10495 N.	3,90	3,20	1,20
Tubo VI 32,128 mgs. de IK	cc. de KMnO <sub>4</sub> gastados	0,10495 N.	3,00	2,25	0,70

Se puede comprobar que cantidades crecientes de ioduro potásico aumentan la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno. Esta experiencia se efectuó en el termostato a la temperatura de 25°.

Se prepararon después cuatro electroplatinos y se contó en el microscopio Zsigmondy el número de micelas. La tabla II nos da los resultados de estos recuentos.

T A B L A I I

Electro-platinosol	Valores de las medias aritméticas						Media total n.º de micelas en 308, 256 m <sup>3</sup>
A	1,000	0,850	0,950	0,850	0,850	0,900	0,900
B	0,650	0,800	0,650	0,700	0,600	0,800	0,700
C	0,750	0,750	0,750	0,700	0,800	0,800	0,758
D	0,550	0,600	0,650	0,600	0,600	0,550	0,600
							0,592

En la tabla III que viene a continuación damos los valores del P, o sea el peso de fase dispersa por centímetro cúbico; de n, o sea el número de micelas por centímetro cúbico; y de d, o sea la densidad del platino que es la fase dispersa de estos electrosoles.

### T A B L A      I I I

Electro-platinisol	Valores de P	Valores de n	Valores de d
A	$1.1 \cdot 10^{-5}$ grs.	$2919 \cdot 10^6$ micelas	21,45
B	$1.2 \cdot 10^{-5}$ grs.	$2271 \cdot 10^6$ micelas	21,45
C	$1.3 \cdot 10^{-5}$ grs.	$2251 \cdot 10^6$ micelas	21'45
D	$1.4 \cdot 10^{-5}$ grs.	$1923 \cdot 10^6$ micelas	21,45

La tabla IV nos da el radio micelar calculado con la fórmula de Zsigmondy.

$$l = \sqrt[3]{\frac{P}{n \cdot d}}$$

T A B L A I V

Electroplatinisol	Radio micelar
A	56,0 milimicras
B	62,7 milimicras
C	64,5 milimicras
D	69,7 milimicras

La tabla V nos da la superficie micelar de los mismos coloides, con arreglo a la fórmula:

Superficie micelar ..... 6.1<sup>2</sup>

suponiendo con Zsigmondy que la micela es un cubo perfecto.

TABLA V

Electroplatinosol	Superficie micelar
A	18,696 milimicras cuadradas
B	23,588 milimicras cuadradas
C	24,961 milimicras cuadradas
D	29,148 milimicras cuadradas

Seguidamente se procedó a determinar la dosis mortal de ioduro potásico para cada uno de los coloides anteriores, poniendo en un tubo de ensayo una solución aproximadamente 0,1 N. de peróxido de hidrógeno (tubo testigo), en el siguiente otra solución en las mismas condiciones que el anterior, con 20 cc. del coloide a ensayar; y en los tubos siguientes lo mismo que en el anterior y cantidades crecientes de ioduro potásico.

Se trata de averiguar en qué tubo de estos es menor la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno y, por consiguiente, la dosis mortal que es la correspondiente al tubo en cuestión.

La tabla VI nos indica los resultados obtenidos con el coloide A.

T A B L A V I

Descomposición del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por la acción de un electroplatinisol						
Tiempo en minutos		60	120	180	240	300
Tubo I (testigo)	cc. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,10495 N. descompuesta	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03
Tubo II 200 cc. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20 cc. coloide, diluir a 250 cc.	cc. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,10495 N. descompuesta	1,50	1,93	2,50	3,00	3,54
Tubo III 200 cc. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20 cc. coloide, 0,805 mgs. IK, diluir a 250 cc.	cc. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,10495 N. descompuesta	0,07	0,10	0,13	0,14	0,17
Tubo IV 200 cc. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20 cc. coloide, 1,610 mgs. IK, diluir a 250 cc.	cc. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,10495 N. descompuesta	0,05	0,05	0,05	0,07	0,10
Tubo V 200 cc. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20 cc. coloide, 2,415 mgs. IK, diluir a 250 cc.	cc. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,10495 N. descompuesta	0,10	0,13	0,15	0,17	0,22
Tubo VI 200 cc. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20 cc. coloide, 3,220 mgs. IK, diluir a 250 cc.	cc. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,10495 N. descompuesta	0,13	0,15	0,20	0,22	0,27

Los resultados de esta tabla se refieren a una muestra de 10 cc. tomada en cada uno de los tubos. Se puede observar que es en el tubo IV donde la velocidad de descomposición es menor, por consiguiente, la dosis mortal de este coloide será 1,610 mgs. de ioduro potásico.

Esta misma experiencia se repitió con los otros tres coloides y las dosis mortales obtenidas las expresamos en la tabla VII que viene a continuación.

T A B L A V I I

Electroplatinisol	Dosis mortal en mgs. de IK
A	1,61 mgs.
B	1,61 mgs.
C	1,61 mgs.
D	1,61 mgs.

No es de extrañar que las dosis mortales sean las mismas para los cuatro coloides, ya que han sido preparados en parecidas circunstancias.

Una vez conocidas las dosis mortales, de estos electraplotinsoles, determinaremos sus dosis mortales específicas, o sea las dosis mortales correspondientes a la superficie micelar de un centímetro cuadrado para cada coloide.

Para ello determinaremos, en primer lugar, la superficie de todas las micelas existentes en los 20 cc. de cada uno de los coloides ensayados en cada una de estas experiencias. Basta multiplicar la superficie de una micela por el número de micelas contenidas en un centímetro cúbico y por los 20 cc. ensayados. Los resultados vienen expresados a continuación en la tabla VIII.

TABLA VIII

Electroplatsol	Superficie micelar
A	10,99 centímetros cuadrados
B	10,71 centímetros cuadrados
C	11,20 centímetros cuadrados
D	11,21 centímetros cuadrados

Por último, dividiendo las dosis mortales encontradas por las superficies micelares, se obtendrán las dosis mortales específicas que vienen reseñadas a continuación en la tabla IX.

TABLA IX

Electroplatsol	Dosis mortales específicas
A	0,147 mgs. IK por cm <sup>2</sup>
B	0,150 mgs. IK por cm <sup>2</sup>
C	0,144 mgs. IK por cm <sup>2</sup>
D	0,143 mgs. IK por cm <sup>2</sup>

Teniendo en cuenta los errores cometidos en la experimentación, se puede comprobar que todos estos números son del mismo orden.

Hallando la media aritmética de estos cuatro resultados se puede afirmar que la dosis mortal específica del ioduro potásico es de 0,146 mgs. por centímetro cuadrado.

### CONCLUSIONES

De las experiencias realizadas de que damos cuenta en este trabajo se pueden deducir las siguientes conclusiones:

1.<sup>a</sup> El ioduro potásico actúa como veneno del catalizador en la descomposición del peróxido de hidrógeno por un electroplatsol.

2.<sup>a</sup> Se determina su dosis mortal específica que es del orden de 0,146 mgs. de IK por centímetro cuadrado.

*Trabajo realizado en los laboratorios de Colidequímica y de Termología de la Delegación de Zaragoza del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.*

B I B L I O G R A F I A

- (1) J. LLANAS. — Trabajos del Lab. Inv. Bioquím. Curso 1920-21. Vol. I, página 182.
- (2) A. ARA. — An. Soc. Esp. Fis. y Quím. Serie B. Tomo XLV. pág. 561. Abril 1949.
- (3) A. ARA. — Revista Academia de Ciencias de Zaragoza. Tomo III, año 1948.
- (4) Revista *Universidad*, de Zaragoza. Año 1950.

# ENRIQUECIMIENTO DE MINERALES DE MANGANESA POR EL METODO DE FLOTACION

## II

por JOSE FELIPE DE LEON RUIZ y JOSE MARIA MIGUEL ARAQUISTAIN

En un trabajo anterior (1) dimos cuenta de las experiencias realizadas con minerales de manganesa, procedentes de la provincia de Teruel. En dicho trabajo se exponían los resultados obtenidos por simple lavado en cascada, y se estudiaba la influencia que en el enriquecimiento de tales minerales, por flotación, ejercen la pulverización del mineral por vía seca o húmeda, el tamaño de grano, la densidad de pulpa en el acondicionamiento y en la operación de flotación.

Asimismo se consideraron el pH del medio y su variación en diferentes etapas del proceso, la adición de agentes dispersores de la ganga, la concentración de depresor de la sílice y el tiempo de acondicionamiento con el mismo.

También estudiámos la variación simultánea del orden de adición del agente regulador del pH y del tiempo de acondicionamiento con el depresor, la concentración del colector y el tiempo de acondicionamiento con éste, la regulación del aire injectado en la célula, el orden de adición del espumante, el lavado de las espumas y el tiempo de extracción de las mismas.

Estas experiencias condujeron a resultados satisfactorios, tanto en lo que se refiere a riqueza de mena flotada como a recuperación y rendimiento.

En este trabajo se estudia la flotabilidad de mezclas de manganesa y sílice obtenidas en el Laboratorio, y se describen algunos ensayos de flotación que, teniendo en cuenta los anteriores resultados, se han realizado con otros minerales de la provincia de Asturias.

El mineral empleado en primer lugar tiene aspecto terroso, y su riqueza en maganoso es de 23,41 por 100. Por tanto, no puede ser considerado como mineral de manganeso propiamente dicho, ya que la denominación de minerales de manganeso suele aplicarse a aquellos cuyo contenido en Mn es superior al 35 por 100 (2). Se trata de un mineral típicamente no explotable, dada su enorme proporción de ganga.

El segundo mineral de Asturias es de color negro intenso y presenta un aspecto metálico. Observado al microscopio demuestra estar constituido por gran cantidad de granos puros de manganesa y sílice, así como de algunos granos mixtos y otros de sílice asociados a impurezas de hierro. Su riqueza es de 71,72 por 100 de  $MnO_2$ , que corresponde a 33,12 % de Mn.

## PARTE EXPERIMENTAL

### TÉCNICA EMPLEADA

Se han empleado, en principio, las mismas técnicas que en el trabajo anterior. Sin embargo, las operaciones de acondicionamiento previo del mineral, de flotación y desecación de las fracciones obtenidas, aun trabajando con 100 gramos, cantidad mínima conveniente para flotaciones en la célula n.<sup>o</sup> 2, resultan todavía lentas cuando se trata de realizar experiencias en serie.

Por esta razón nos pareció conveniente intentar también la flotación en otra célula, de tamaño inferior a la anterior, que consta de un vaso de 650 cc. y 15 cm. de altura, provisto de cortacorrientes, y colocado en el interior de otro mayor. La pulpa se vierte en el vaso interior, y es agitada mecánicamente de manera que la espuma se forme con el aire que recoge en la misma agitación. Al hacer rebosar la espuma, se lava, sin agitación, cayendo al depósito exterior, del cual se recoge.

Previamente se realizaron algunos ensayos en probetas, tratando en cada operación 20 gr. de mineral solamente, al que se van agregando, en la proporción y tiempos convenientes, los distintos agentes de flotación. La espuma se forma por agitación de la probeta durante un tiempo determinado.

Evidentemente, la cantidad y calidad de la espuma formada utilizando probetas no pueden ser iguales a las de las espumas obtenidas en las células de flotación, pero el procedimiento es eficaz, como hemos comprobado con los minerales anteriores enriquecidos en las células, aparte de presentar la ventaja ya apuntada de permitir la realización de numerosas operaciones, con apreciable rapidez y economía de mineral y agentes de flotación.

### A N A L I S I S

Los análisis de las fracciones obtenidas se realizan, como en el trabajo anterior, siguiendo el método de FRESÉNIUS (3), determinando así el MnO<sub>2</sub>. No obstante, dado que en varias operaciones hemos empleado en el acondicionamiento, reactivos que han podido reducir el MnO<sub>2</sub> a óxidos inferiores, ha sido necesario controlar las variaciones de riqueza, en estos casos, mediante determinaciones de manganeso.

Por esta razón, ensayamos varios métodos volumétricos, previa disolución mediante fusión alcalina, que nos permitan realizar el análisis con rapidez y precisión razonables. En primer lugar intentamos la determinación del manganeso mediante oxidación del Mn<sup>++</sup> a MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> con persulfato amónico, en medio sulfúrico, empleando nitrato de plata como catali-

zador, y valoramos después con ácido oxálico el permanganato formado. Sin embargo, en este caso el procedimiento tiene dos inconvenientes: no se puede emplear una muestra mayor de 0,05 grs. de mineral, pues por encima de esta cantidad, al añadir el persulfato, precipita parte del manganeso como  $MnO_2$ . Esto hace que cualquier error en la volumetría influya notablemente en el resultado. Por otra parte, al calentar a 80° durante 20 minutos (4), el persulfato amónico no se descompone totalmente, por lo que al valorar por retroceso el permanganato formado, añadiendo oxálico en exceso, éste reacciona con el persulfato no descompuesto y los resultados son altos. Si se eleva la temperatura o se aumenta el tiempo de calefacción para descomponer el exceso de oxidante, entonces se reduce parte del permanganato.

Estas dificultades nos llevaron a adoptar el método de KNORRE (5), empleando ácido oxálico en lugar de sulfato ferroso, para disolver el  $MnO_2$  que precipita.

Sin embargo, la comparación de los resultados de los análisis de Mn y de  $MnO_2$ , nos demostró que todo el manganeso presente en las muestras analizadas estaba en forma de  $MnO_2$ , por lo cual, también en estos casos, aplicamos el método de FRESENIUS.

### OPERACIONES DE FLOTACION

Con el fin de estudiar la flotabilidad de mezclas de manganeso y sílice puras, en distintas proporciones, procedemos a su preparación.

Para preparar el  $MnO_2$  empleamos residuos de la obtención de cloro a partir de manganesa y ácido clorhídrico. Filtramos y evaporamos para eliminar la mayor parte del ácido, diluyendo a continuación. Así tenemos una solución de manganeso que lleva todas las impurezas del mineral solubles en ácido clorhídrico, de las cuales es el hierro la más abundante. Para eliminarlo, a una parte de la solución añadimos carbonato sódico, con lo que precipita hidróxido férrico juntamente con carbonato de manganeso. Filtramos, y el precipitado separado, aún húmedo, lo vamos agregando a la solución principal. De esta manera se neutraliza el ácido clorhídrico con el  $CO_3Mn$  añadido, y precipita hidróxido férrico. Se filtra nuevamente, y el cloruro de manganeso que cristaliza por evaporación de la solución, se transforma en carbonato, y éste en sulfato, mediante tratamiento sucesivo con carbonato amónico y ácido sulfúrico. El sulfato de manganeso cristaliza por adición de alcohol.

A partir del sulfato de manganeso se prepara el  $MnO_2$ , según el método de GLEMSEY (6), oxidándolo con persulfato amónico en medio nítrico. De esta manera obtenemos un producto con una riqueza de 89,91 por 100 de  $MnO_2$ .

El  $SiO_2$  se prepara desecando el gel formado al añadir sobre ácido sulfúrico diluido una solución de silicato sódico (7). Dicho gel lo tratamos con agua regia, lavándolo posteriormente para eliminar las impurezas procedentes del silicato sódico somercial empleado.

Pasamos la sílice y manganesa obtenidas por un tamiz de 110 mallas, mezclándolas lo mejor posible en distintas proporciones, y se trata después cada mezcla, en probetas, con los mismos agentes que en el trabajo anterior. Los resultados obtenidos en las diversas flotaciones se muestran en la Tabla I.

TABLA I

MnO <sub>2</sub> gr.	SiO <sub>2</sub> gr.	Muestra % MnO <sub>2</sub>	Espuma % MnO <sub>2</sub>	Enriquecimiento
0	5	—	—	—
1	4	17,91	50,15	32,23
2	3	36,13	67,48	31,30
3	2	53,94	74,57	20,69
4	1	71,90	80,01	8,16

Representando gráficamente las variaciones de enriquecimiento obtenido, con la riqueza de muestra empleada, obtenemos la curva de la figura 1.

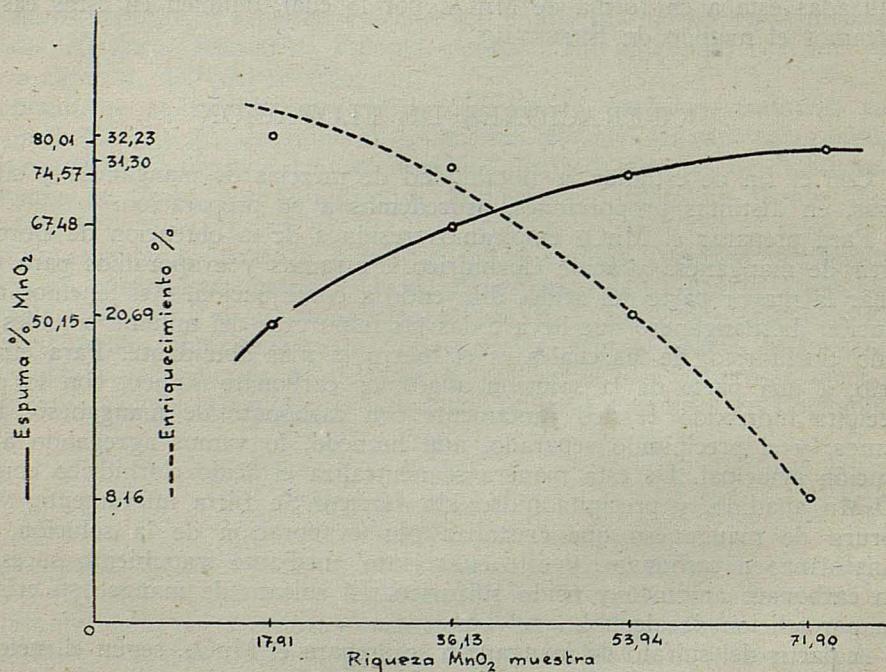


FIG. 1

En estas experiencias, al tratar sílice sola no se ha obtenido prácticamente espuma trifásica, pues dicho mineral no ha flotado. Al ir aumentando la proporción de manganesa en la mezcla, como indican los datos de la Tabla I y figura 1, se han ido obteniendo espumas cada vez más ri-

cas, como es lógico, pero el enriquecimiento logrado va siendo cada vez menor. Es decir, que a mezclas más ricas corresponden espumas más ricas, pero la diferencia de riquezas de flotado a muestra es cada vez menor. Conclusión lógica, que nos explica por qué en las flotaciones realizadas en el trabajo anterior, con menas ya flotadas, nos daban enriquecimientos muy pequeños, puesto que se trataba de espumas con riquezas en  $MnO_2$  del orden del 90 por 100.

Otra conclusión importante derivada de estas flotaciones con mineral sintético, es que los agentes de flotación empleados, en las condiciones en que han actuado, no son selectivos propiamente para las superficies de sílice o de manganesa. Cuando se obtienen enriquecimientos pobres en una flotación, ha de pensarse o bien que el agente colector actúa sobre ganga y mena indistintamente, o que el mineral se encuentra en gran parte en forma de granos mixtos por no haber llegado en la molienda al grado de liberación conveniente. En el caso citado, por tratarse de una mezcla sintética de sílice y manganesa puras, no podemos admitir la existencia de granos mixtos, por lo que debemos atribuir las variaciones de enriquecimiento a la diferente actuación de los agentes según las condiciones que concurren impidiendo la flotación única de una de las sustancias puras de la mezcla.

Ya en el trabajo anterior apreciamos que, a igualdad de agentes empleados, la fracción flotada podía ser más o menos rica que la muestra, según las condiciones en que se realizaba la operación. Así, por ejemplo, en medio ácido era la espuma más rica en sílice que la muestra tratada, y los granos de ganga o mixtos estaban más unidos a la espuma que los de manganesa, lo que se demostraba al obtener, por simple lavado de aquélla, medios más ricos en manganesa que los flotados restantes. Iguales resultados se obtenían por excesivo tiempo de acondicionamiento con el ácido oleico.

Todas estas consideraciones nos llevaron a intentar nuevas técnicas en el tratamiento del mineral de Asturias de riqueza baja.

#### MINERAL DE ASTURIAS N.<sup>o</sup> 1

La composición de este mineral, aparte de otras impurezas, es la siguiente:

$MnO_2$ ...	37,16	por 100
$SiO_2$ ...	35,75	"
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ...	12,77	"

Las primeras operaciones de flotación con dicho mineral se realizan en la célula núm. 1. En una de ellas tomamos 870 grs. de mineral molido a +110 mallas. Formamos la pasta, diluimos y eliminamos polvos por sifonación después de 15 minutos de sedimentación. Agregamos a la pasta 15 gotas de silicato sódico, y agitamos durante una hora. Después de añadir

dir 0,25 grs. de carbonato sódico, agitamos la pasta con 15 gotas de ácido oleico durante hora y media. Pasamos la pulpa a la célula, agregando un litro de agua con medio gramo de carbonato sódico y una gota de aceite de pino. Agitamos sin entrada de aire durante diez minutos, y a continuación vamos añadiendo un litro de agua alcalinizada cada tres minutos, hasta un volumen de siete litros, a la vez que introducimos aire moderadamente. Comenzamos a extraer espumas a los veinticinco minutos de la agitación. De esta forma obtenemos una espuma de 38,34 por 100 de  $MnO_2$ , siendo de 25 por 100 el rendimiento de la operación.

Dado que con otros minerales y la misma técnica se obtuvieron cifras muy superiores, estimamos que estos malos resultados se deben al estado de fina agregación en que se encuentran ganga y mena formando granos mixtos de tamaño extremadamente pequeño.

Para intentar obviar este inconveniente realizamos otras operaciones de flotación con mineral dividido a + 130 mallas, si bien hemos de considerar el inconveniente que representa la presencia de polvos en gran cantidad, que por poseer gran superficie adsorben el colector y consiguientemente reducen su eficiencia. Por esta razón hemos de sedimentar y sifonar el agua de suspensión de polvos repetidamente, dejando estar la suspensión cada vez durante quince minutos. El agua de sedimentación la alcalinizamos previamente con medio gramo de carbonato sódico por litro. No modificamos las cantidades de agentes ni tiempos de acondicionamiento. Así obtenemos unos flotados de 39,29 por 100 en  $MnO_2$ . Es decir, que la riqueza de flotados en esta experiencia ha aumentado en una unidad sobre los de la operación anterior, permaneciendo el rendimiento sensiblemente igual.

Proyectamos una serie de flotaciones en probetas. En una de estas operaciones tomamos 25 grs. pulverizados en húmedo en el mortero. Agregamos una gota de silicato y una gota de oleico, agitando durante diez minutos después de cada adición. Añadido el espumante, y en medio débilmente acidulado, obtenemos unos flotados lavados de 33,10 por 100 en  $MnO_2$ , es decir, un cuatro por ciento más pobre que la muestra. Una vez extraída dicha espuma, dejamos sedimentar durante quince minutos y sifonamos el agua turbia. Agregamos después 100 cc. de agua con 0,3 grs. de carbonato sódico, para neutralizar la acidez y dejar un medio ligeramente alcalino. Agitamos, una vez añadida una gota de silicato sódico, de oleico y de aceite de pino, y finalmente obtenemos una espuma que resulta ser de 40,41 por 100 en  $MnO_2$ , o sea 3,25 por 100 más rica que la muestra, dejando unas colas de 25,80 por 100 en  $MnO_2$ .

Operaciones realizadas en la célula núm. 2 de forma similar, pero agregando al principio cloruro de manganeso, no han dado resultados superiores a un enriquecimiento de un 2 por 100. Posteriormente intentamos modificar la superficie de los granos de manganesa agregando a la pasta formada con 100 grs. de mineral, una disolución de medio centímetro cúbico de agua oxigenada al 30 por 100, poco a poco y con agitación mecánica, llevando a cabo la flotación con oleico, en medio alcalino. El enriquecimiento así obtenido fué inapreciable. Mejores resultados se obtenían en medio ácido, en el sentido de flotar espumas más pobres que la muestra.

En probetas se realizaron flotaciones con etilxangenato de potasio, en vez de oleico, con el fin de estudiar su acción sobre la superficie de manganesa. También se intenta sulfurar ésta para emplear el xantogenato como colector más apropiado de menas sulfuradas. Se empleó 0,2 cc. de xantato sódico en solución al uno por ciento, con 25 gr. de mineral de +110 mallas. Con este colector se obtenían flotados más ricos en medio alcalino que en medio ácido, pero se producían pocas espumas. Añadiendo a continuación una gota de oleico a cada prueba, la acción de éste era modificada por el xantato, de forma que se obtenían flotados más pobres en medio alcalino. Si se adicionaba 0,25 grs. de sulfuro potásico al principio de la operación, aquella influencia del xantato persistía frente al oleico, si bien el xantato solo, daba espumas más pobres en medio alcalino. El resumen de estas experiencias se presenta en la Tabla II.

T A B L A I I

	Riquezas en % MnO <sub>2</sub>	Sin sulfuro	Con sulfuro
Xantato {	medio ácido	31,12	31,82
	medio alcalino	32,78	29,16
Xantato { + oléico }	medio ácido	34,05	36,64
	medio alcalino	33,43	30,83

Como apreciamos en la Tabla II, todos los flotados con xantato son más pobres que la muestra (37,16 por 100). Además, las espumas más pobres se han obtenido en medio alcalino, con sulfuro y xantato, contrariamente al caso del oleico solo, con el que se obtenían los flotados pobres en medio ácido. Así resultan, en definitiva, flotados con una riqueza de 29,16 por 100 de MnO<sub>2</sub>, es decir, un 7 por 100 aproximadamente más pobres que la muestra, lo que hace pensemos en un enriquecimiento de manganesas flotando la ganga con sulfuro y xantano en medio alcalino.

Habiendo obtenido así, aparentemente, mayor modificación en la superficie de ganga que en la de manganesa, intentamos atacar la superficie de ésta con agua oxigenada, actuando a continuación el sulfuro sódico, que con los iones manganeso obtenidos formarían en la superficie de la mena sulfuro de manganeso, aplicando entonces el xantato como colector de menas sulfuradas. El ataque con agua oxigenada lo hacemos colocando 100 grs. de mineral en 500 cc. de agua, agitando la pulpa mecánicamente. La solución de agua oxigenada, de un centímetro cúbico de 30 por 100 en 100 cc. de agua, se añade por medio de un embudo cuya caña introducimos en el líquido. Añadimos a continuación los demás agentes, realizando la flotación en la célula núm. 2. Así obtuvimos unos flotados de 24,52 por 100 de manganeso, que corresponde a 39 por 100 aproximadamente de MnO<sub>2</sub>, puesto que, como hemos dicho al tratar de análisis, todo el manganeso se encuentra prácticamente en forma de MnO<sub>2</sub>.

Por lo tanto, el ataque de agua oxigenada, seguido de tratamiento con sulfuro y xantato, ha permitido elevar la riqueza de 29,16 a 39 por 100 de  $MnO_2$ , si bien este enriquecimiento representa solamente un incremento de un 2 por 100 sobre la riqueza de la muestra.

La presencia de gran cantidad de granos mixtos de tamaño más fino de 110 mallas, observados al microscopio, hace que realicemos operaciones mortereando la muestra con exceso de silicato sódico, con el fin de que éste actúe sobre la superficie recién formada de sílice; pero aún después de repetidos lavados para eliminar el silicato sobrante, no se forma espuma persistente.

En las siguientes operaciones empleamos un nuevo agente de ataque de la superficie de sílice: el fluoruro sódico. En una de ellas tomamos 105 grs. de mineral, amasado con 75 cc. de agua. Formada la pasta agregamos un gramo de fluoruro sódico disuelto y un centímetro cúbico de ácido sulfúrico 1:4, agitando y dejando reposar durante 24 horas. A continuación añadimos una gota de ácido oleico, y después de una hora de acondicionamiento, pasamos la pulpa a la célula, agregamos una gota de aceite de pino y procedemos a la flotación. A los tres minutos recogemos una espuma que resulta ser de 17,32 por 100 en  $MnO_2$ . La segunda espuma es de 28,48 por 100. Estos datos demuestran palpablemente la acción del fluorhídrico sobre la superficie. En ésta el anclaje del colector es más fuerte que en la manganesa, puesto que los lavados de dichas espumas proporcionan unos medios de 23,32 por 100 y 34,59 por 100, respectivamente, más ricos que sus correspondientes espumas, lo cual quiere decir que los granos de manganesa iban menos unidos o bien ocluidos entre las burbujas de las espumas. La diferencia de riquezas entre la muestra y el primer flotado es, pues, de 20 por 100, lo que demuestra en principio la eficacia del método, si bien los rendimientos fueron muy bajos.

Suponiendo que empleábamos poca cantidad de fluoruro sódico, duplicamos ésta y la de sulfúrico, agregando después de 24 horas cuatro gotas de silicato y un gramo de carbonato sódico para neutralizar la acidez. Acondicionado el mineral con oleico, pasamos la pasta a la célula, quedando en el depósito de acondicionamiento una fracción que no forma suspensión al agitar, y que separamos con el nombre de "colas de acondicionamiento". La flotación se realiza en medio alcalino obteniéndose en los flotados un empobrecimiento de 3 por 100 solamente. Sin embargo, esta operación fué interesante en cuanto a las colas de acondicionamiento que habíamos separado. Estas presentan un color negro intenso, a diferencia de los flotados rojizos que resultan siempre con este mineral de Asturias. Al desecar estas colas se aprecian claramente granos de arena y granos negros de manganesa. Su análisis nos da 44,10 por 100 en  $MnO_2$ , frente al 34,45 por 100 de la fracción flotada. Este resultado corrobora la opinión de que el fluorhídrico ha atacado los granos mixtos finos y los granos pequeños de sílice permitiendo su posterior flotación, quedando por otra parte en el fondo del depósito de acondicionamiento los granos puros más gruesos de sílice y de manganesa.

En operaciones posteriores tratamos la pasta, no sólo con fluoruro sólico, en medio ácido, sino también con sulfato de cobre, sulfato ferroso y pirofosfato sódico, en la proporción de 0,5 por 100, como activadores de la sílice. Así obtenemos, previo acondicionamiento con oleico, espumas de 33 por 100, en medio ácido, y de 35 por 100 en medio alcalino, separando unas colas de acondicionamiento, de 38,50 por 100, lo que nos indica que dichos activadores no actuaron en la forma que era de esperar.

Finalmente tratamos 50 grs. de mineral, desmenuzado en húmedo en un mortero, con dos centímetros cúbicos de agua oxigenada al 30 por 100, diluida en 100 cc. de agua, que se añade poco a poco con agitación mecánica durante dos horas. Dejamos sedimentar y sepáramos, acto seguido, los polvos en suspensión. Pasamos la pasta a una probeta, y añadimos 0,5 gramos de fluoruro sódico disuelto, y 0,5 cc. de sulfúrico 1:4. Despues de 24 horas de agitación y reposo, flotamos con oleico y aceite de pino, obteniendo en medio ácido un flotado de 33 por 100 en  $MnO_2$ , y de 38,15 por 100 en medio alcalino. La influencia del tratamiento con fluoruro sódico y agua oxigenada es modificada por el medio, si bien con pocas diferencias de riqueza. La flotación sin estos agentes, sino únicamente con silicato, oleico y aceite de pino, daba unos flotados de riqueza intermedia.

#### MINERAL DE ASTURIAS D.<sup>o</sup> 2

Con el fin de estudiar en este mineral las posibilidades de separación de ganga y mena, realizamos en primer lugar ensayos previos de flotación en probetas, así como de reflotación de los concentrados obtenidos.

Se toman 30 grs. de mineral formando la pulpa con 50 cc. de agua en una probeta. Despues de 10 minutos de agitación se agregan 0,03 gr. de carbonato sólico, una gota de ácido oleico y otra de aceite de pino. Cada adición es seguida de quince minutos de agitación. Formada la espuma y sedimentada la pulpa se extrae aquella de la probeta.

Operando de esta forma se obtuvieron unos flotados de 82,67 por 100 de  $MnO_2$ . Reflotados éstos, se formó una espuma de 88,59 por 100. En otras operaciones de reflotación en probetas se ha alcanzado la cifra de 89,88 por 100.

A continuación llevamos a cabo una serie de flotaciones en células, con el fin de realizar las operaciones anteriores en mayor escala, y probar de obtener tan buenos resultados, estudiando a la vez rendimientos y recuperaciones.

Tomamos 300 grs. de mineral molido, pero sin tamizar, al que agregamos 200 cc. de agua alcalinizada con carbonato sódico en la proporción de 0,5 gr. por litro. Una vez formada la pasta se agita con un cc. de silicato sódico, durante una hora, y despues de catorce horas de reposo, se agrega un cc. de oleico, agitando nuevamente durante 30 minutos. Pasamos la pulpa así acondicionada a la célula, arrastrándola con 800 cc. de

agua, alcalinizada según hemos indicado anteriormente, a la cual se ha adicionado una gota de aceite de pino como espumante.

Se observa que en el fondo del vaso de acondicionamiento queda una parte considerable del mineral, cuyo examen microscópico nos demuestra que está formada por granos gruesos de manganesa y de sílice. A esta fracción la denominaremos, como en ocasiones anteriores, colas de acondicionamiento (CA), siendo su riqueza de 70,16 por 100.

La operación de flotación en la célula se realiza en la forma acostumbrada, obteniéndose flotados de una riqueza de 82,03 por 100 de  $MnO_2$ .

El rendimiento de dicha operación fué de 45,92 por 100, respecto al mineral tratado en la célula, que representaba únicamente una recuperación del 30,58 por 100 del  $MnO_2$  existente en los 300 gramos de mineral, debido a que el 69,42 por 100 restante había quedado en las colas de acondicionamiento y en las de flotación.

Con el fin de recuperar la gran cantidad de  $MnO_2$  de las anteriores colas, y lograr un concentrado de la mayor riqueza posible, proyectamos la flotación parcial de cada una de las cuatro fracciones obtenidas.

Las colas de acondicionamiento son trituradas a un tamaño de +110 mallas. Al observar al microscopio que los granos de ganga se han cubierto en la molienda de una capa de manganesa, haciendo su superficie igual a la de ésta, creemos conveniente practicar un lavado del mineral agitándolo en un litro de agua durante media hora; a continuación se deja sedimentar quince minutos, sifonando después la suspensión acuosa de polvos. Repetimos esta operación tres veces, realizando después de ellas dos lavados más, con agua adicionada de un centímetro cúbico de agua oxigenada al 30 por 100, con el fin de atacar las partículas de manganesa que todavía quedan en la superficie de los granos de ganga. Estos últimos lavados se llevan a cabo de igual manera que los primeros, pero dejando reposar la pulpa durante seis horas. Un lavado más con agua eliminaba los últimos vestigios de polvos y agua oxigenada.

Después de este tratamiento la ganga del mineral aparecía al microscopio limpia y más gruesa que la manganesa. Esta observación nos animó a practicar un lavado en cascada, que dejaba unos gruesos (CL) de riqueza similar a la muestra.

Con la parte fina arrastrada en el lavado en cascada realizamos una flotación en la célula n.<sup>o</sup> 3. La espuma producida presenta una riqueza de 83,53 por 100 de  $MnO_2$ .

La fracción de colas, obtenida en la primera flotación, es pulverizada a +110 mallas, y se reflota en la forma acostumbrada, resultando unos concentrados de 80,40 por 100.

La fracción de medios de la primera flotación dió unos reflotados de 87,92 por 100, con un rendimiento de operación del 64,80 por 100.

Por último se volvió a tratar la fracción de flotados de la primera operación, consiguiendo un concentrado de 88,03 por 100, con un rendimiento en la operación de 64,94 por 100.

**ENRIQUECIMIENTO DE MINERALES DE MÁNGANESA POR EL METODO DE FLOTACION**

Por lo tanto, los flotados obtenidos en la primera flotación eran 10,31 por 100 más ricos que la muestra, elevando todavía su riqueza un 6 por 100 en la reflotación. La fracción de medios superaba a la muestra en 9,64 por 100, y los flotados obtenidos de ellos presentaban una riqueza 6,56 por 100 mayor. Las colas primitivas dieron flotados de 8,68 por 100 de riqueza superior al mineral. Y finalmente, los concentrados de la flotación de las colas de acondicionamiento eran 11,81 por 100 más ricos que la muestra.

Los concentrados de las cuatro flotaciones parciales, correspondientes a las distintas fracciones de la primera, presentan una riqueza media de 85,34 por 100 de MnO<sub>2</sub>, con un rendimiento global de 32,84 por 100 y una recuperación del 39,08 por 100 sobre la manganesa existente en la muestra tratada.

En la Tabla III se detallan los resultados obtenidos en la primera flotación y en las de las fracciones de ésta. Junto a la columna de riquezas en MnO<sub>2</sub> figuran los rendimientos de cada operación, así como la recuperación que representa el MnO<sub>2</sub> de cada fracción respecto a la manganesa total contenida en la muestra primitiva. Los datos correspondientes a las fracciones de colas se han calculado por diferencia.

T A B L A   I I I

Fracción	MnO <sub>2</sub> %	Rendi-		Fracción	MnO <sub>2</sub> %	Rendi-		Fracción	MnO <sub>2</sub> %	Rendimien-	Recuperación	S U M A
		miento de	Recupera-			miento de	Recupera-			operación	Fracción	
		operación	sobre			operación	sobre					
			MnO <sub>2</sub> total %				MnO <sub>2</sub> total %					
F	82,03	16,64	13,94	F	88,03	64,94	11,60	F	85,34	32,84	39,08	60,92
				C	71,32	5,04	9,76					
M	81,36	45,92	28,81	F	87,92	64,80	4,18	C	65,95	32,84	39,08	60,92
				C	70,21	17,92	22,45					
C	65,39	—	40,61	F	80,40	23,50	11,36	CL	71,35	6,22	F	85,34
				C	63,02	23,03	6,22					
CA	70,16	—	40,61	F	83,53	23,50	11,36	CL	71,35	6,22	F	85,34
				C	65,74	23,03	6,22					

A pesar de ser la riqueza media de flotados de 85,34 por 100 de MnO<sub>2</sub>, los resultados de las anteriores flotaciones no son satisfactorias, ya que solamente se ha recuperado el 39,08 por 100 del MnO<sub>2</sub> existente en la muestra, quedando el 60,92 por 100 restante en las fracciones de colas.

Con el fin de rescatar el MnO<sub>2</sub> de estas fracciones de colas, y enrique-

cer más los flotados, realizamos dos nuevas operaciones con colas y concentrados, en la célula n.º 2.

En la flotación de colas, de 65,95 por 100 de  $MnO_2$ , resultaron unas espumas de 79,62 por 100, con una fracción de medios de 77,21 por 100. En esta operación el rendimiento fué de 51,90 por 100, y la recuperación sobre el  $MnO_2$  total de 38,15 por 100 en forma de manganesa de 78,42 por 100 de riqueza media.

La replotación de concentrados de 85,34 por 100 de  $MnO_2$ , elevó esta riqueza en un 4 por 100 aproximadamente, con un rendimiento de 77,99 por 100, siendo la recuperación de 31,87 por 100 sobre el  $MnO_2$  total de la primera muestra.

El enriquecimiento de un 4 por 100 en los flotados ha ido en perjuicio de la recuperación, al descender ésta de 39,08 a 31,87, si bien esta disminución se supera con la recuperación de 38,15 por 100 procedente de la flotación de colas.

En definitiva resulta, pues, una recuperación global de 70,02 por 100 en forma de manganesa de 83,03 por 100 de riqueza media. En el caso de que solamente hubiéramos replotado las colas de las flotaciones parciales la recuperación sería la suma de la anterior de flotados, 39,08, con la debida a dicha replotación de colas, 38,15, o sea 77,23, superior a 70,02; pero en tal caso la riqueza media de la manganesa recuperada sería de 80,31 por 100, es decir, un 3 por 100 aproximadamente menos que la anterior.

Estos resultados generales aparecen en la Tabla IV, dispuestos en la misma forma que en la Tabla anterior.

TABLA IV

Fracción	$MnO_2$ %	Rendi- miento de operación %	Recuperación sobre $MnO_2$ total %	Fracción	$MnO_2$ %	Rendi- miento de operación %	Recuperación sobre $MnO_2$ total %	S U M A		
								Fracción	Rendimiento %	Recuperación %
F	85,34	39,08	32,84	F	89,82		16,81	FM	70,02	29,98
				M	88,63	77,99	15,06		83,03	
				C	70,76		7,21		60,46	
C	65,95	60,92		F	79,62		20,96	C	55,74	
				M	77,21	51,90	17,19		55,74	
				C	52,34		22,77			

Después de recuperar el 70,02 por 100 de  $MnO_2$  existente en la muestra primitiva, en forma de mineral de 83,03 por 100 de riqueza, por medio de estas últimas flotaciones, ha quedado únicamente un 29,98 por 100 del  $MnO_2$  en forma de colas de 55,74 por 100.

## POSIBILIDADES INDUSTRIALES

La aplicación industrial de los métodos de flotación en el enriquecimiento de minerales de manganesa, como ya señalamos al principio del trabajo, presenta gran interés en el aspecto económico de nuestro país, por tener necesidad de importar grandes cantidades de este mineral, dado que muchos de nuestros yacimientos no son aprovechables.

Encontramos posibilidades de aplicación de estos métodos de enriquecimiento a dos de los minerales ensayados, por haberse obtenido en el Laboratorio buenos rendimientos, y teniendo en cuenta además que éstos son mayores conforme aumenta la capacidad de las células empleadas. Por otra parte, también estimamos posible la aplicación del trabajo continuo a estas técnicas de flotaciones sucesivas con determinados minerales.

## CONCLUSIONES

- 1.<sup>a</sup> Se estudia el enriquecimiento de varios minerales de manganesa por flotación, empleando distintos agentes colectores, entre los cuales el ácido cílico resulta ser el más eficaz.
- 2.<sup>a</sup> Se describen ensayos de flotación practicados variando agentes y tiempos de acondicionamiento, y se fijan los más convenientes.
- 3.<sup>a</sup> Se examina la influencia del tamaño de grano en la flotabilidad, encontrando que el más adecuado es de +110. También se observa que el producto de la recuperación por la diferencia de riquezas de flotados y colas es función lineal del tamaño de partícula.
- 4.<sup>a</sup> Los minerales de manganesa se comportan de manera diferente en los ensayos de flotación, como hemos observado en las manganesas tratadas, lográndose enriquecer dos de ellas.

*Laboratorios de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias y de Coloidoquímica del Instituto "A. de Gregorio Rocasolano" del C. S. I. C.*

Zaragoza, Agosto de 1956.

B I B L I O G R A F I A

- (1) J. F. DE LEÓN y J. M. MIGUEL. — Enriquecimiento de minerales de manganesa por el método de flotación. — Rev. Universidad, 1-2, 1954.
- (2) MELLOR. — A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, XII, 150.
- (3) TREADWELL. — Química Analítica, II, 547, 1943.
- (4) TREADWELL. — Química Analítica, II, 557, 1921.
- (5) TREADWELL. — Química Analítica, II, 561, 1943.
- (6) GLEMSER. — Ber. 72 B, 1879, 1939.
- (7) WALTON. — Inorganic Preparations, 114, 1948.

# APLICACIONES DE LA PECTINASA

por F. DUESO TELLO

## SUBSTANCIAS PECTINICAS

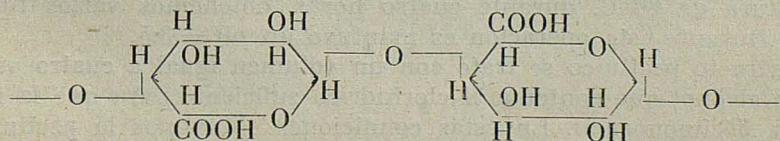
Las substancias pectinicas fueron descubiertas por BRACONNOT (1825) quien les dió este nombre aludiendo al aspecto gelatinoso de los precipitados que producen sus disoluciones (de pectos = cuajado). Su descubridor las obtuvo de los frutos, pero más tarde se vió que se hallaron en mayor cantidad en la mayoría de los tejidos jóvenes de las plantas, raíces, partes verdes, etc.

Son substancias de elevado peso molecular, muy próximas a los hidratos de carbono por su composición y algunas de sus propiedades.

En los tejidos vegetales se hallan las substancias pectinicas en forma de un compuesto insoluble en agua fría, alcohol y éter, que se denomina protopectina. Esta no puede aislarse como tal, pero por hidrólisis se convierte en productos solubles. Si la hidrólisis se realiza por ebullición prolongada con agua sola a presión normal, resulta el llamado hidrato de pectina, que se hincha con el agua fría, disolviéndose y pudiéndose precipitar con alcohol. Si la hidrólisis se efectúa con ácidos diluidos, la pectina se desdobra en sus grupos constituyentes: galactosa, arabinosa, ácido galacturónico más o menos metilado, iones metálicos. La hidrólisis más avanzada rompe el anillo galacturónico y hace perder la capacidad para formar jaleas.

La protopectina, que se halla en las plantas, consiste esencialmente en una malla de cadenas pectinicas unidas por puentes iónicos metálicos tendidos entre los carboxilos no esterificados y, probablemente, también restos de ácido fosfórico.

Según HENGLEIN, la estructura del ácido péctico sería la siguiente:



Según SCHLUBACH y HOFFMANN, la pectina de la manzana presenta un porcentaje de metoxilo correspondiente a la completa esterificación de

todos los grupos ácidos. El grado de polimerización de la pectina es de 1.800.

Según ENGLEIN y colaboradores, la protopectina constituiría moléculas gigantes en las que estarían entrelazadas desordenadamente cadenas de pectina, de arabano y galactano, unidas todas ellas por iones calcio y magnesio, y grupos fosfóricos, y a la celulosa por fuerzas de Van der Waals.

#### DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LOS COMPUESTOS PECTÍNICOS.

El extracto pectínico que se quiere valorar, se trata con un volumen igual a cuatro veces el suyo, de alcohol que contenga bastante clorhídrico para que la mezcla resulte décimonormal. En estas condiciones la pectina precipita completamente, aunque esté muy diluida.

Se deja reposar toda la noche, se filtra y se lava el precipitado con alcohol acidulado y se disuelve fuera del papel de filtro en agua caliente.

Se toma una parte alícuota de esta solución, de modo que corresponda a 0,2-0,3 grs. de pectato de calcio, y se diluye y neutraliza de modo que el volumen final sea próximo a 500 c. c. Se añaden 100 c. c. de sosa cáustica 0,1 N. y se deja reposar, por lo menos una hora, o mejor hasta el día siguiente.

Se añaden 50 c. c. de acético normal, y cinco minutos más tarde 50 c. c. de cloruro de calcio molar. Se deja reposar una hora y se hiere unos minutos, filtrándolo luego por un filtro de pliegues. Si la precipitación se hizo bien, la filtración es rápida y el lavado fácil.

Se lava con agua hirviendo hasta eliminación de los cloruros. El precipitado se vuelve al vaso, se hiere y se vuelve a filtrar; se repite esto hasta que no se obtenga reacción de cloruros. Se filtra por filtro de pliegues pequeño, se vuelve a pasar a una cápsula y se filtra de nuevo por un erisol de Gooch previamente desecado a 100°, y pesado se deseca el precipitado a 100° hasta peso constante, lo que requiere doce horas.

#### OBTENCION DE LA PECTINASA

Por tratamiento de pulpa de manzana desecada, mediante agua a la temperatura de 80° C. durante cuatro horas, obtenemos varios tipos de jarabes. Durante esta operación es mantuvo un  $pH = 3,5$ .

El extracto pectínico se trató con un volumen igual a cuatro veces el suyo, de alcohol que contenía el clorhídrico suficiente para que la mezcla resultase décimonormal. En estas condiciones obtuvimos la pectina precipitada. Se dejó reposar durante doce horas, se filtró y se lavó el precipitado con alcohol acidulado. Más tarde, el precipitado se disolvió en agua caliente, se dejó enfriar y, una vez frío, se volvió a precipitar mediante

alcohol. El precipitado así obtenido fué desecado en estufa de vacío. Esta pectina así obtenida fué la que nos sirvió de base para la obtención de pectinasa.

Se prepararon soluciones de pectina a concentraciones del 4 por 100, a las cuales se les añadió como substancias nutritivas inorgánicas una solución esterilizada formada por los siguientes componentes: nitrato amónico, nitrato potásico, nitrato sódico y fosfato ácido de sodio. Con estas soluciones fué preparada una, cuyos componentes se encontraban en las siguientes concentraciones:

Pectina .....	2,0	por 100
Nitrato amónico .....	0,2	"
Nitrato potásico .....	0,1	"
Nitrato sódico .....	0,3	"
Fosfato dipotásico .....	0,7	"

Esta solución fué colocada en estufa de cultivos a temperatura de 30° C. y a los pocos días apareció sobre su superficie una variedad de mohos, entre los cuales pudieron ser caracterizados hongos del género *Aspergillus* y *Penicillium*. Aislados estos hongos, fueron preparadas nuevas soluciones asépticas y en ellas se efectuó una siembra, con objeto de verificar una nueva selección. De este modo conseguimos aislar dos especies perfectamente definidas de los géneros *Aspergillus Ochraceus* y *Penicillium Chrysogenum*, y con ello llegar a la separación de la enzima.

Aislados estos hongos, se realizó la siembra en medios de cultivos de la composición ya indicada, procurando dar gran superficie para facilitar mayor área de colonias, consiguiendo de esta manera una rápida hidrólisis de la pectina, la cual puede observarse por la clarificación del líquido, y evitando un cultivo prolongado ya que la actividad de la enzima disminuye, así como el rendimiento. Los cultivos se mantuvieron durante 50 días.

Para la separación de la enzima seguimos la técnica de WAKSMANN y ALLEN, para lo cual al final del período de incubación los líquidos se filtraron. Del filtrado se precipitó la enzima con dos volúmenes de alcohol de 95 por 100. La enzima precipitada se lavó con acetona y se secó al vacío sobre sulfúrico.

## INFLUENCIA DE LA PECTINASA EN LA EXTRACCION DEL ACEITE DE OLIVA

### IMPORTANCIA DE ESTE ESTUDIO

Con este estudio aportamos una variación a los métodos normales de obtención que puede servir para facilitar la extracción, corregir defectos de acidez e incrementar el rendimiento de extracción.

Las variaciones indicadas en esta industria netamente agrícola, dado su volumen en España, puede suponer para la economía muchos millones de pesetas.

VARIACIONES PRODUCIDAS EN EL SISTEMA.

En normas generales puede decirse que sigue siendo el método corriente de extracción, por molido y prensado, si bien la diferencia está en dejar la pasta una vez molida en contacto con la pectinasa durante doce horas, en depósitos análogos a los que sirven para la decantación del aceite, provistos de una salida apropiada para permitir la separación de la pasta y del aceite, que durante este periodo de tiempo queda en libertad.

La pectinasa actúa durante el tiempo de contacto con la masa molturada con las paredes de las células en cuyo interior se encuentra el aceite, sometiéndolas a una fermentación hidrolítica, con lo cual la pectina sufre alteraciones y las paredes se rompen, permitiendo que el aceite pueda filtrar parte sin presión, y luego, más tarde, al prensar por estar debilitadas las paredes celulares, facilita igualmente la salida del aceite.

Una norma general en el tratamiento de la pasta con pectinasa es que aquélla ha de contener una humedad superior a un 12 por 100, ya que por debajo de un 8 por 100 deja de actuar la pectinasa.

ENSAYOS DE VARIACIÓN DE RENDIMIENTOS.

Las experiencias para comprobar estos efectos se plantearon tomando en todos los casos 500 kg. de aceituna, empleando una hora para su molturación y sometiendo a calentamiento la parte obtenida en batidora, en italianos y, finalmente, sin calefacción alguna.

La pasta fué colocada una vez molturada en los depósitos de decantación del aceite, y la pectinasa se procuró distribuirla lo más homogéneamente posible, dejándola en estas condiciones durante doce horas.

En cada caso fué tomada la temperatura inicial de la pasta caldeada, y luego cada seis horas.

En todos los tratamientos la presión en prensa ha sido de 400 atmósferas.

Para no introducir errores debidos a otros procesos de fermentación de la pasta, por el mero hecho de su almacenamiento durante doce horas, las muestras testigo fueron igualmente acondicionadas que las tratadas.

Los ensayos se realizaron en almazaras situadas en La Almunia de Doña Godina, Caspe y Maella.

LA ALMUNIA

Por tratarse de oliva residual y disponer solamente de 2.000 ki-

ligramos, no fué posible catalogar la variedad de aceituna, ya que se presentaba como una mezcla de distintos tipos. Esta aceituna había permanecido almacenada por espacio de dos meses, habiendo sufrido procesos de fermentación.

La molienda se realizó con molinos corrientes de piedras cónicas, siendo calentada la pasta obtenida, mediante batidora.

VARIACION OBSERVADA EN LA ACIDEZ DEL ACEITE

Muestra N. <sup>o</sup>	Fecha en que se realizó la primera determinación	% de acidez	Fecha en que se realizó la segunda determinación	% de acidez
(sin presión)				
1	1-3-52	7,4	3-4-52	7,94
2	"	7,25	"	8,89
3	"	7,18	"	9,61
4	"	7,40	"	7,93
(Con presión)				
1	"	8,67	"	8,94
2	"	8,43	"	10,46
3	"	8,95	"	10,31
4	"	8,67	"	8,92

ACEITE CONTENIDO EN EL ORUJO

Muestra N. <sup>o</sup>	% de aceite en el orujo	Muestra N. <sup>o</sup>	% de aceite en el orujo
1	7,7	3	7,5
2	7,5	4	7,7

RENDIMIENTOS EN ACEITE VIRGEN

Muestra N. <sup>o</sup>	Tiempo de molienda en minutos	Kgs. de aceite liberados sin presión	% de humedad en el aceite	Tratamiento
1	60	17,1	0,5	carece
2	60	25,2	0,1	70 gr. pec.
3	60	25,2	0,1	70 gr. pec.
4	60	14,0	0,5	carece

RENDIMIENTO EN ACEITE PRENSADO

Muestra N. <sup>o</sup>	Kgs. de aceite extraídos a 400 atmósferas	% de humedad en el aceite	Tratamiento
1	120	99,9	carece
2	80	99,3	0,5
3	100	99,3	0,5
4	90	99,3	3,0

## RENDIMIENTOS TOTALES EN ACEITE

Muestra N. <sup>o</sup>	Rendimiento en Kgs. de aceite % de pasta
1	23,4
2	24,9
3	24,9
4	22,6

## TEMPERATURAS DE LA PASTA EN LOS DEPOSITOS

Muestra N. <sup>o</sup>	Inicial	Temperatura a las 6 horas	A las 12 horas
1	30,5	29,5	28,5
2	29,5	27,0	28,0
3	29,0	29,0	28,7
4	29,0	28,2	25,2

## MAELLA

La variedad de aceituna empleada fué la denominada Zaragozana, presentándose sana, fresca y en perfecta sazón.

Las muestras 5 y 6 se molturaron con piedras cónicas primeramente, pasando más tarde la pasta al italiano, disponiendo este último de calefacción. En la muestra 7 la trituración de la aceituna se realizó en moliaderos de piedras verticales sin calefacción, así como la 8.

## RENDIMIENTOS EN ACEITE VIRGEN

Muestra N. <sup>o</sup>	Tiempo de molienda en minutos	Kgs. de aceite liberados sin presión	% de humedad en el aceite	Tratamiento
5	60	30,0	0,01	70 gr. pect.
6	60	27,0	0,01	carence
7	120	No fué posible la separación	"	50 gr. pect.
8	120	"	"	carence

## RENDIMIENTO EN ACEITE PRENSADO

Muestra N. <sup>o</sup>	Tiempo de prensado en minutos	Kgs. de aceite extraídos a 400 atmósferas	% de humedad en el aceite	Tratamiento
5	105	117,0	0,05	70 gr. pect.
6	105	115,2	0,05	carence
7	105	151,2	0,05	50 gr. pect.
8	105	149,4	0,05	carence

A P L I C A C I O N E S D E L A P E C T I N A S A

TEMPERATURAS DE LA PASTA EN LOS DEPOSITOS

Muestra N. <sup>o</sup>	Inicial	Temperatura a las 6 horas	A las 12 horas
5	30,5	28,0	26,5
6	30,5	29,0	28,5
7	23,5	23,5	21,0
8	23,5	23,5	20,0

VARIACION OBSERVADA EN LA ACIDEZ

Muestra N. <sup>o</sup>	Fecha en que se realizó la primera determinación	% de acidez	Fecha en que se realizó la segunda determinación	% de acidez
(sin presión)				
5	5-3-52	1,26	3-4-52	1,37
6	"	1,41	"	1,50
7	"	1,05	"	1,06
8	"	1,17	"	1,28
(con presión)				
5	"	2,19	"	2,41
6	"	2,20	"	2,46
7	"	1,48	"	1,65
8	"	1,60	"	1,60

ACEITE CONTENIDO EN EL ORUJO

Muestra N. <sup>o</sup>	% de aceite en el orujo	Muestra N. <sup>o</sup>	% de aceite en el orujo
5	5,16	7	5,50
6	5,90	8	5,71

C A S P E

La aceituna ha sido de la variedad denominada "Alberquina", encontrándose sana, pero tremadamente seca, de tal forma que hubo necesidad de añadir cincuenta litros de agua para poderla molturar.

La trituración se efectuó con piedras de muelas cónicas y rulo italiano con caldeo.

RENDIMIENTO EN ACEITE VIRGEN

Muestra N. <sup>o</sup>	Tiempo de molienda en minutos	Kgs. de aceite liberados sin presión	% de humedad en el aceite	Tratamiento
9	90	18,3	0,1	90 fr. pect.
10	105	14,5	0,02	carezce
11	60	26,5	0,01	90 gr. pect.
12	60	14,5	0,01	carezce

## RENDIMIENTO EN ACEITE PRENSADO

Muestra N. <sup>o</sup>	Tiempo de pre-sión en minutos	Kgs. de aceite extraídos a 400 atmósferas	% de humedad en el aceite	Tratamiento
9	90	155,2	0,03	90 gr. pect.
10	190	148,0	0,03	carece
11	90	153,0	0,03	90 gr. pect.
12	90	153,0	0,03	carece

## TEMPERATURAS DE LA PASTA EN LOS DEPOSITOS

Muestra N. <sup>o</sup>	Inicial	Temperatura a las 6 horas	A las 12 horas
9	24,5	23,0	23,0
10	24,5	23,0	23,0
11	23,0	23,0	23,0
12	24,0	23,0	23,0

## VARIACION OBSERVADA EN LA ACIDEZ

Muestra	Fecha en que se realizó la primera determinación	% de acidez	Fecha en que se realizó la segunda determinación	% de acidez
			(sin presión)	
9	5-3-52	2,06	3-4-52	2,30
10	"	2,18	"	2,30
11	"	2,25	"	2,26
12	"	2,18	"	2,18
(con presión)				
9	"	2,93	"	3,03
10	"	2,31	"	3,03
11	" "	2,58	"	2,58
12	"	2,31	"	2,69

## ACEITE CONTENIDO EN EL ORUJO

Muestra N. <sup>o</sup>	% de aceite en el orujo	Muestra N. <sup>o</sup>	% de aceite en el orujo
9	4,0	11	4,0
10	4,18	12	4,18

## RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

Por falta de datos comparativos no hemos realizado un cálculo estadístico, debido a que en la mayoría de los casos se introdujeron variaciones dependientes de factores distintos; por ello, consideramos como valores más probables los resultados medios obtenidos.

RESULTADOS MEDIOS

	Pasta tratada	Pasta sin tratar
Tiempo medio de moliuración en minutos .....	75	77,5
Rendimiento en aceite obtenido por prensado .....	30 %	28,33 %
Tiempo de prensado en minutos .....	95	100,00
Acidez del aceite virgen .....	3,62	3,50
Acidez del aceite obtenido por prensado .....	4,43	4,31
Kilos de aceite virgen liberado, sin presión, de 500 kg. de pasta .....	25,04	17,42

Por tanto, puede admitirse un aumento en el rendimiento de extracción de aceite en el orden del 3 por 100 por el tratamiento con pectinasa.

LABORATORIO DE BIOQUÍMICA Y  
QUÍMICA APLICADA DE C. S. I. C.  
FACULTAD DE CIENCIAS. — ZARAGOZA

B I B L I O G R A F I A

- RAISTRICK, H. — "Biochemistry of the Lower Fungi", Ann. Rev. Biochem. 9, 571-1940.
- CHALLENGEZ, F. — "The Biological Methylation de Compound of Arsenic and Selenium, Chem. Ind., 54, 657, 1935.
- WELLS, P. A. y WARD, G. E. — "Fermentation Proceses", Ind. Eng. Chem., 31, 172, 1939.
- HILDEBRANDT, F. M. — "Recent Progress in Industrial Fermentation" in Advances in Enzymology, VII, 557-616, 1947.
- WOODS, D. — "Bacterial Metabolims", Ann. Rev., Biochem., XVI, 605-630, 1947.
- WISE. — "Wood Chemistry". Am. Chem. Soc. Monograph. 97, New York, 1944.
- Wood. — Sacarification. Symposium en Ind. Eng. Chem., enero, 1945.

## LA LUZ Y LA CLOROFILA

por el R. P. JAIME PUJULA, S. J.

Que en la formación de la clorofila interviene la luz ordinariamente es cosa sabida, aunque sabemos por otro lado que en ciertos casos se produce clorofila sin concurso de la luz. Son casos algo raros que citamos en nuestras obras. Estos casos se pueden considerar como excepciones. Téngase presente que basta muy poca luz para originarse clorofila. En el fruto de níspero del Japón, *Eriobotrya japonica*, bastó un pequeño rasguño de la gruesa envoltura de color castaño que envuelve los cotiledones para que éstos desarrollen la clorofila. De manera que si dicha envoltura se mantiene íntegra, no se desarrolla la clorofila; pero si ésta por alguna causa queda estropeada, se desarrolla clorofila en los cotiledones, aunque los envuelva la gran cantidad de mesocarpio amarillo carnoso que es comestible y hace sobroso el fruto. (Véase nuestro trabajo publicado en la revista portuguesa «Broteria»).

Aquí queremos llamar la atención sobre la rapidez de la aparición de la clorofila en la semilla de *Glycina hispida* (soja). Cada año preparamos para el cursillo intensivo de Técnica y Observación microacópica alguna o algunas semillas para el estudio de *meristemas radicales*, muy especialmente del haba, por prestarse mucho esta planta al estudio de la *cariocinesis*, por razón de que su raicilla bastante gruesa presenta cromosomas muy notables por su magnitud, dejando ver con gran precisión las fases de la *cariocinesis*. Pero este año juntamente con el haba también pusimos a germinar semillas de soja, *Glycina hispida*. En un gran cristalizador, lleno de serrín mojado se hace siempre la siembra y a los dos o tres días tenemos abundante material para nuestro estudio. Una vez cortada la raicilla primaria, lo demás no nos interesa tanto y dejamos alguna vez, como este año, abandonada la semilla sobre el piso en que tenemos el cristalizador. Pero este año nos sorprendió el hecho de que las semillas de la soja se ponían al poco tiempo *verdes*, es decir, desarrollaban *clorofila*, mientras que las habas nada de esto hacían. Quisimos luego ver de encontrar alguna relación de esa rapidez en desarrollar clorofila que veíamos en la soja. De momento nos pareció que debíamos poner en relación esa rapidez de la aparición de la clorofila con la gran riqueza de sustancias proteicas, de que está dotada esa semilla. Se ha dicho que un kilo de soja equivale a dos kilos de carne. No hemos hecho investigaciones sobre esa equivalencia de *soja* y de *carne*. Pero no hallamos exageración en ponderar la riqueza proteica de dicha leguminosa. Tiempo ha que nos fijamos en la reacción de Raspail en orden a descubrir la

sustancia proteica de dicha leguminosa. Es verdaderamente notable la reacción bajo este respecto acusando la gran cantidad de sustancia nitrogenada en la semilla de la soja. Las células parecen sacos de sustancia aleurónica, es decir, de sustancia nitrogenada, respectivamente *proteica*. Al hacer ahora un corte para examinarlo con el microscopio, hallamos que cada célula semeja una *célula aleurónica* de las que forman la envoltura del grano de trigo, donde se halla la sustancia nitrogenada, respectivamente aleurónica. De manera que nos parece que el decir que cada kilo de soja equivale a dos kilos de carne, tiene por lo menos un buen fundamento. De esta riqueza aleurónica se comprende que los japoneses alimenten a sus soldados con esa leguminosa y acaso se puede descubrir un excelente medio de alimentar económicamente las gentes.

Pero nosotros aducimos estos datos para otro fin, es decir, para ver la relación entre la rapidez de la aparición de la clorofila de la semilla tal como nos ha llamado la atención. En efecto, es la clorofila el gran medio que tiene la naturaleza del vegetal para la producción de sustancias nutritivas, como que ella es la gran fabricadora de todas las sustancias que han de alimentar no sólo la misma planta que la contiene, sino directa o indirectamente todo el reino animal, que en última instancia su alimento proviene del vegetal y por consiguiente de esta admirable fuente de sustancias nutritivas. Muchos animales son verdaderamente *herbívoros* y por tanto deben a la clorofila su alimentación *directamente*; otros son carnívoros ciertamente alimentándose de otros animales como son los carníceros (fieras), pero nótese que esos animales carnívoros se alimentan de animales herbívoros, ovejas, cabras, etc. En definitiva, pues, todo depende de la clorofila del reino vegetal.

De aquí nuestra gran admiración cuando leímos que en Norteamérica un químico había sorprendido nada menos que al Congreso Nacional para el Progreso de las Ciencias, suponiendo haber dado con el medio de sustentar a todo el mundo con sus productos sintéticos y disponiendo del agua, del anhídrido carbónico de la atmósfera. De momento nos contentamos con decir «que lo esperásemos el hecho porque entendemos que la acción de la clorofila es acción verdaderamente VITAL, y por tanto esa acción vital nadie la ha producido ni la producirá jamás por ser *vital*; y nadie hasta el presente ha podido explicar esa acción vital de una parte de la *célula viva*. Se nos dirá: «Si se logra producir el mismo efecto de la clorofila, el problema está resuelto». Pero el químico no sabe ni podrá saber jamás cómo produce la clorofila esos productos ni qué cualidades especiales les concede. Porque la acción vital es *coto cerrado* que Dios a nadie, que sepamos, ha descubierto. Por esto entendemos que esas bravatas de algunos no tienen autoridad; no son más que un idealismo que nunca será una verdadera realidad.

Pero la idea que en este trabajo perseguimos es ver si existe alguna relación entre la rapidez de la formación de clorofila de la soja con su riqueza aleurónica. Desde luego se comprende que para producir tan gran cantidad de sustancia nitrogenada, es preciso que la clorofila de esta planta se ponga en actividad cuanto

antes, y persista en ella hasta convertir sus células en verdaderos sacos de proteínas; y cuanto antes empiece, tanto mayor será el producto de su actividad. Por lo cual en teniendo las indispensables condiciones para producir, ya en la misma semilla, para el trabajo comience su labor, llenando de proteínas todas sus células. Esto nos explicaría, pues, esa rapidez en constituirse la clorofila. La naturaleza no está ociosa sino que nos enseña que en teniendo las debidas condiciones de trabajo, manos a la obra sin pérdida de tiempo. Le basta para ello la poca luz difusa del laboratorio.

INSTITUTO BIOLÓGICO DE SARRIÁ  
BARCELONA

# EL DOLOR DEL PARTO ES DESPERTADOR DEL INSTINTO MATERNO

por el R. P. JAIME PUJULA, S. J.

Como quiera que se ha discutido sobre el dolor del parto con tendencia a eliminarlo, como biólogos tenemos nuestros reparos y queremos discutirlo aquí. Aunque Dios castigó a la mujer por su transgresión del mandato de no comer de la fruta del árbol de la ciencia del bien y del mal, diciéndole que pariría con dolor los hijos, no deja este mismo castigo de tener su misión en orden a despertar el instinto materno. Esta es una idea que la tenemos desde mucho tiempo. De donde se saca que, aunque sea lícito mitigar los dolores de él, ya que se trata de suavizar un castigo y no de cumplir un precepto, entendemos que si buenamente se pueden pasar esos dolores, ellos despiertan a nuestro juicio el instinto materno, condición indispensable para criar al hijo.

Para probar científicamente lo que decimos, podemos aducir hechos experimentales. El instinto es la ley con que rige la Divina Providencia los animales y de ellos hemos de aprovecharnos incluso científicamente. Ahora bien, todo el mundo sabe que el instinto que vemos en los animales son grandes documentos. En los animales el instinto de madre es cosa manifiesta y sin instinto de madre no persistiría el reino animal. Los experimentos que se han hecho respecto del instinto materno son tales que no tienen vuelta de hoja. Acaso para aplicar reglas al hombre, se han hecho experimentos en cabras y ovejas, respecto de si los dolores del parto despertaban o no el instinto materno, dándoles al tiempo del parto narcóticos que los insensibilizasen. Cosa notabilísima: al despertar la madre, cabra u oveja, después de haber parido, se encuentra con una masa *indiferente* a su lado, algo diríamos que nada les dice ni ejerce atracción ni retracción. En el animal ningún instinto se despierte de madre ni de hijo; mientras que en el parto natural con sus dolores, que nosotros mismos hemos tenido ocasión de observar, cautiva ver aquel como cariño de la madre hacia el hijo, limpiándolo con una especie de cariño que no se puede atribuir más que instinto que en la madre ha despertado aquel parto no sin dolor y sin molestias. Cuán hermosos son los hechos naturales y cuán fehacientes son para fundamentar verdaderas leyes científicas. Todo esto se funda en el instinto única ley por la que rige Dios Nuestro Señor al mundo animal. De aquí podemos y debemos sacar consecuencias prácticas. Y sea la primera que el dolor del parto es en todo caso un desper-

REVISTA DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICO - QUÍMICAS Y NATURALES

tador del instinto materno. Instinto materno que como se da en los animales, se debe dar también en el hombre, porque también el hombre va dominado de Instintos porque el instinto pertenece a la zona de la *sensibilidad*.

Y si en los animales no quita el dolor del parto el instinto de madre, tampoco lo quitará en el hombre.

De aquí parece seguirse que sin necesidad no hay por qué empeñarse, en que la mujer pare sin dolor siempre que éste sea cosa natural y fácilmente sopor-table. El dolor parece ser como el lazo de unión entrañable entre madre e hijo.

INSTITUTO BIOLÓGICO DE SARRIÁ  
BARCELONA

# LA CIENCIA VERDAD Y LA CIENCIA HIPOTÉTICA

por el R. P. JAIME PUJULA, S. J.

Conviene tener presente estos dos conceptos para no llevarse un desengaño, como nos lo llevamos nosotros, al entregarnos como propia misión al estudio científico, señaladamente, a la Biología. Señalada por nuestros superiores la Biología como campo que debíamos cultivar y hacer productivo, comenzamos nuestra empresa en la Universidad de Innsbruck, capital del Tirol en Austria. Ibamos a las clases hechos un león para apoderarnos de toda la *ciencia biológica*, persuadidos de que entrábamos en la región de la verdad y de un campo sólido. Pero bien pronto nos persuadimos de que alrededor de unas cuantas cosas, todo lo demás era un hacinamiento de hipótesis, como se desprendía del lenguaje de nuestro Profesor, Carlos HEIDER, científico que podíamos tomar como de primera clase, como que luego lo llamaron a Berlín para enseñar a los adelantados alemanes. A cada paso nos decía: acerca de esto unos opinan esto, otros lo contrario, o lo toman en este sentido. Y esto casi en todos los puntos de Biología desde el punto de visto zoológico. En tanto grado era ello así, que alguna vez medio indignados nos decíamos interiormente: pues, ¿qué sabemos? En todo opiniones sin acabar de ver *cierto* lo que se dice. ¡Cuánto cuesta afianzar bien en la verdad las cosas en Biología! Y, sin embargo, de ello vienen las revistas repletas de trabajos sobre cada punto de la Biología. Es que sobre cada punto hay innumerables laboratorios que van trabajando por descubrir *esto* o *aquello*, y cuando no llegan a descubrir claramente la verdad, echan a volar un sinnúmero de hipótesis, y esto es lo que más llena las páginas de las revistas. De manera que en vista de esto podemos y debemos distinguir entre la *ciencia verdad* y la *ciencia hipotética*. Así y sólo así va adelante el carro de la ciencia verdadera: a la verdad se llega de tarde en tarde, y nadie ha de maravillarse de que, cuando sale una cosa nueva en la ciencia, centenares de Laboratorios de investigación van examinando lo que se dice a fin de ver si es verdad o no lo que se propala. Y sólo cuando por todas partes se confirma ser así, se puede considerar asegurada la cosa y puede pasar al archivo de la *Ciencia verdad*.

¿Se podría preguntar si hay algún otro medio de ir más aprisa en la ciencia? Muy bien pintaba esta manera de ser en la Ciencia ECHEGARAY, en el Congreso de la Asociación Española para el Progreso de las Ciencias, en Madrid, el año 13, diciéndonos que él se imaginaba el progreso de la Ciencia no como una *recta*, sino como una *espiral*. Muy acertada comparación. Porque de hecho es así. Se va dando mil vueltas al problema hasta que por fin se da con la verdad y queda sentada la cosa científicamente. De aquí hay que sacar dos consecuencias prácticas: la primera es que no se debe despreciar las investigaciones que con

*seriedad* se van haciendo, por un lado, y por otro, *intentando aportar luz* para la solución de algún problema. Puede que una de estas investigaciones sea la afortunada que vendrá a resolver el problema o, por lo menos, a ponerlo en la debida posición para ello. Muy bien dijo CAJAL que la Naturaleza se muestra al que la busca. Es cierto que muchas veces el dar con algo interesante se debe a la casualidad, muchas veces encontrando cosas muy distintas de las que uno buscaba; pero la naturaleza se muestra al que la busca, decía CAJAL; si el investigador no hubiese investigado, esto es, no hubiese buscado algo en la Naturaleza, ésta no se le hubiese mostrado. No se debe, pues, despreciar la investigación, que es el único camino para sorprender los hechos y fenómenos naturales.

De aquí, un principio para dar tema a los que quieren meterse en la ciencia, especialmente si deseen hallar algún punto de investigación que pueda servirles de tesis doctoral o para adquirir méritos científicos, manteniendo el buen nombre de la Nación ante la ciencia o mundo científico. Antes entiendo que todos deben tener empeño en que los jóvenes dotados de capacidad no dejen de emprender trabajos de investigación personal. A la verdad nos quedamos maravillados de muchas investigaciones que vienen anunciadas en las revistas que de hecho nos parecen poco importantes o, por lo menos, tales que puedan emprender centenares de nuestros estudiantes que aspiran a meterse en la ciencia y contribuir al buen nombre de la Nación mostrando sus habilidades en buscar y hallar datos científicos que, por lo menos, pueden contribuir a resolver cuestiones científicas. España tiene especial necesidad de ello.

Precisamente para facilitar a los jóvenes trabajos científicos se acaba de publicar una obra nueva, titulada «Introducción a la bionomia cinético-filosófica», campo donde con cierta facilidad pueden nuestros jóvenes lucir el garbo con investigaciones no muy difíciles, por un lado, y científicas, por otro, y de cierta amenidad (1). Con la gran ventaja de que en este campo no se necesitan hipótesis como en los estudios de la teoría de la evolución que tanto tiempo han estado en boga y en cierto modo siguen aún ahora siendo tema favorito de algunos que piensan descubrir algo de importancia. Nosotros haremos resaltar lo que tantas veces hemos indicado, a saber, que en los estudios de la evolución todo viene a ser a base de hipótesis, ya que se hace imposible poder demostrar nada. Claro es que esto no se puede decir delante de los aficionados a estos estudios; porque toman de hecho como prueba, quizás incluso demostración, lo que van descubriendo los paleontólogos, ignorando casi todos ellos los conocimientos embriológicos que explican las anomalías que muchos paleontólogos consideran como argumentos, acaso demostrativos, de la descendencia de unos organismos de otros. Es lástima que esa fascinación los tiene tan seguros de sus aserciones y tan casados con sus argumentos que se llegarán a ofender, si no se quiere creer lo que ellos toman como hechos demostrativos. Están sencillamente aferrados a sus ideas en que tienen más crédito que en los hechos embriológicos que, por desgracia, desconocen muchos en absoluto; siendo así que las revistas de Embriología vienen plagadas de casos teratológicos. Casos teratológicos que, si suceden ahora, también sucederían antes y siempre. Por lo

(1) Editorial Científico-Médica. — Vía Layetana, 53. Barcelona.

mismo nadie puede asegurarme que lo que encuentran como fósiles sea un verdadero enlace de unos organismos con otros, porque pueden ser manifestaciones teratológicas. Por lo menos nadie puede negar que pueden ser *manifestaciones o perturbaciones* debidas a diferentes factores, que han obrado durante la época de formación; mientras que los transformistas toman como carácter ordinario de alguna raza, e hilvanan sus teorías apoyados en tan movediza arena. Por esto hemos creído que podríamos hacer mucho bien desengaño a esos ilusionistas de que no pueden *demostrar* nada con certeza, llevándolos a un campo donde la demostración cierta de los hechos puede ser prenda de la verdad y seguridad científica y con esto alegrar su espíritu. Tales son, a nuestro entender, los hechos bionómicos, tanto macroscópicos como microscópicos; tanto de organismos adultos como en formación o embriológicos; tanto del reino animal como vegetal.

La razón de la gran extensión de la Bionomía se comprende, si tenemos presente su objeto que es el *conocimiento del modo de ser y obrar de cada especie en particular* para su conservación y reproducción, siempre conforme a su *especificidad*; y dado que no hay dos especies iguales, porque serían de la misma especie, síguese que, siendo tantas las especies, forzosamente han de ser innumerables las maneras de comportarse. De que aquí que otros hayan llamado Ecología a este tratado; porque así como no hay dos familias en la sociedad que dentro de su régimen doméstico o económico coincidan *exactamente*, sino que cada familia tiene su modo peculiar de hacer y proceder, de aquí la gran diversidad en su gobierno doméstico. De aquí se entenderá en seguida la abundancia de datos diversos que en cada especie se pueden hacer constar y, por tanto, el gran campo científico que se abre al investigador, especialmente si se empieza el estudio bionómico por la formación del ser, esto es por la Embriología. Y dado que todo obedece a la herencia biológica, ésta se extiende desde la fecundación del huevo, principio del nuevo ser hasta su muerte. El estudio, pues, de la Bionomía es, sin duda, uno de los más fecundos de toda la Biología y hay por lo mismo campo de investigación para infinitas investigaciones.

INSTITUTO BIOLÓGICO DE SARRIÁ  
BARCELONA