

REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICO-QUÍMICAS Y NATURALES

DE
ZARAGOZA



TOMO XII

1928



ZARAGOZA
Tip. de F. Gambón.—Canfranc. 3 y Valencia, 2
1929

INDICE

de las materias contenidas en este tomo

	<u>Págs.</u>
I.—Personal de la Academia	3
II.—Escalañón general por orden de asistencias	9
III.—Protectores de la Academia	10
IV.—Memoria reglamentaria leída por el Secretario <i>D. José Romero Ortiz de Villacián</i>	11
V.—Investigaciones sobre adsorción, por el <i>Doctor</i> <i>J. Martín Sauras</i>	15
VI.—Coloides electrolíticos. Estudio de los electro- hidrosoles de plata, por el <i>Dr. D. Jesús Ca-</i> <i>món Cano</i>	54
VII.—Formación electrolítica de un nuevo percuero derivado del ácido sulfúrico, por <i>A. Ríms</i> y <i>Miró</i> y <i>J. J. Jiménez Aranda</i>	108
VIII.—Labor científica del R. P. Longinos Navás, S. J. Homenaje al cumplir los setenta años de su vida. Reflexiones sobre la labor científica del R. P. Longinos Navás, S. J.	121
IX.—Comunicaciones entomológicas. 10. Insectos de la India, por el <i>R. P. Longinos Navás, S. J.</i>	177

PERSONAL DE LA ACADEMIA

A 1.º DE ENERO DE 1928

JUNTA DE GOBIERNO

PRESIDENTE.....	D. Antonio de Gregorio y Rocasolano.
VICEPRESIDENTE.....	R. P. Longinos Navás. S. J.
TESORERO.....	D. Adoración Ruiz Tapiador.
BIBLIOTECARIO.....	D. Jerónimo Vecino.
SECRETARIO PERPETUO.	D. José Romero Ortiz de Villacián.
VICESECRETARIO.....	D. Pedro Ferrando y Más.

ACADÉMICOS NUMERARIOS

SECCIÓN DE EXACTAS

PRESIDENTE.	D. Miguel Mantecón.—(Medalla núm. 7). 27 de Marzo de 1916. Paseo de Sagasta, 24.
VICEPRESIDENTE.	D. José Rius y Casas.—(Medalla número 13). 27 de Marzo de 1916. Sáinz de Varanda, 10.
SECRETARIO.	R. P. Patricio Mozota.—(Medalla núm. 10). 27 de Marzo de 1916. Colegio de las Escuelas Pías.

- D. **Manuel Lorenzo Pardo**.—(Medalla núm. 4). 27 de Marzo de 1916. Paseo de la Independencia, 28.
- D. **Adoración Ruiz Tapiador**.—(Medalla núm. 16). 27 de Marzo de 1916. Ponzano, 7.
- D. **Graciano Silván González**.—(Medalla núm. 19). 27 de Marzo de 1916. Paseo de Sagasta, 7.
- D. **Antonio Lasierra**.—(Medalla núm. 28). 25 de Marzo de 1920. San Andrés, 12.
- D. **Gonzalo González Salazar**.—(Medalla núm. 22). 28 de Noviembre de 1920. D. Alfonso I, núm. 18.
- D. **Teodoro Ríos**.—Electo el día 15 de Mayo de 1925.
- D. **José Hernández Gasque**. Electo el día 11 de Junio de 1926.

SECCIÓN DE FÍSICO-QUÍMICAS

- PRESIDENTE. D. **Gonzalo Calamita Alvarez**.—(Medalla número 2). 27 de Marzo de 1916.
- VICEPRESIDENTE. D. **Hilarión Gimeno y Fernández Vizarra**.—(Medalla núm. 5). 27 de Marzo de 1916.
- SECRETARIO. D. **Jerónimo Vecino**.—(Medalla núm. 23). 26 de Febrero de 1919. Costa, 4.
- D. **Antonio de Gregorio y Rocasolano**.—(Medalla número 8). 27 de Marzo de 1916. Paseo de la Independencia, 6.
- Ilmo. Sr. D. **Paulino Savirón Caravantes**.—(Medalla número 20). 27 de Marzo de 1916. Sagasta, 23.
- D. **Teófilo González Berganza**.—(Medalla núm. 14). 12 de Noviembre de 1922.
- D. **José Romero Ortiz de Villacián**.—(Medalla núm. 17). 9 de Noviembre de 1924. Cervantes, 15.
- D. **Santiago Pi y Sunyer**.—Electo el día 11 de Junio de 1925.

SECCIÓN DE NATURALES

- PRESIDENTE. R. P. Longinos Navás, S. J.—(Medalla número 15). 27 de Marzo de 1916. Colegio del Salvador.
- SECRETARIO. D. José Cruz Lapazarán.—(Medalla número 30). 26 de Enero de 1919. Granja Agrícola.
- D. Juan Bastero Lerga.—(Medalla núm. 6). 27 de Marzo de 1916. San Miguel, 6.
- D. Pedro Ferrando Más.—(Medalla núm. 12). 27 de Marzo de 1916. Sagasta, 9.
- D. Pedro Ramón y Cajal.—(Medalla núm. 18). 27 de Marzo de 1916. Costa, 10.
- D. Nicolás Ricardo García Cañada.—(Medalla núm. 27). 8 de Junio de 1919. Plaza del Pilar, 17, 3.ª dcha.
- Rvdo. D. Vicente Bardavíu, Pbro.—(Medalla núm. 21). 29 de Noviembre de 1922.
- D. Andrés Giménez Soler.—(Medalla núm. 24). 16 de Diciembre de 1923.

CORRESPONDIENTES NACIONALES

SECCIÓN DE EXACTAS

- D. José Gabriel Alvarez Ude.—3 de Abril de 1916. Fernando VI, 17, Madrid.
- D. Julio Rey Pastor.—3 de Abril de 1916. Marqués de Urquijo, 38, Madrid.
- D. Esteban Terradas e Illa.—3 de Abril de 1916. Córcega, 331, entrlo., Barcelona.
- Excmo. Sr. D. Leonardo de Torres Quevedo.—4 de Noviembre de 1918. Válgame Dios, 3, Madrid.
- Excmo. Sr. D. José Marvá.—20 de Marzo de 1920. Plaza de Santa Catalina de los Donados, 3, Madrid.

- Excmo. Sr. D. Rafael Benjumea y Builla, Conde de Guadalhorce.—5 de Marzo de 1926.
- Excmo. Sr. D. Rodolfo Gelabert Viana, Director General de Obras Públicas.—26 de Marzo de 1926.
- D. Mariano de La Hoz.—15 de Noviembre de 1926.

SECCIÓN DE FÍSICO-QUÍMICAS

- D. Blas Cabrera y Felipe.—3 de Abril de 1916. General Martínez Campos, 1, Madrid.
- D. Rafael Luna y Noguerras.—3 de Abril de 1916. Catedrático, Valladolid.
- D. Manuel Martínez Risco Macías.—4 de Noviembre de 1918. Fuencarral, 22, Madrid.
- D. José María Plans y Freire.—4 de Noviembre de 1918. Glorieta de Bilbao, 5, Madrid.
- R. P. José A. Pérez del Pulgar, S. J.—4 de Noviembre de 1918. Alberto Aguilera, 25, Madrid.
- Excmo. Sr. D. José María de Madariaga.—7 de Abril de 1919. Valverde, 26, Madrid.
- R. P. Eduardo Vitoria, S. J.—16 de Diciembre de 1923. Colegio de San Ignacio, Sarriá (Barcelona).
- D. Luis Bermejo Vida, Catedrático en la Universidad Central.—1.º de Marzo de 1924.
- D. Carlos Mendizábal.—6 de Abril de 1925.

SECCIÓN DE NATURALES

- D. Alfonso Benavent.—3 de Abril de 1916. Obras Públicas, Lérida.
- Excmo. Sr. D. Santiago Ramón y Cajal.—3 de Abril de 1916. Alfonso XII, 74, Madrid.
- D. Jesús María Bellido y Golferich.—4 de Noviembre de 1918. Emancipación, 32, torre, Barcelona.

- D. Cayetano Úbeda Saráchaga.—4 de Noviembre de 1918.
Bárbara de Braganza, 10, Madrid.
- Excmo. y Rvdmo. Fr. Zacarías Martínez Núñez, Arzobispo de Santiago. 11 de Marzo de 1921.
- Ilmo. Sr. D. Florentino Azpeitia.—13 de Enero de 1922.
Príncipe de Vergara, 23, 1.º, Madrid.
- D. Manuel Aulló y Costilla.—24 de Mayo de 1923. Ferraz, 40, Madrid.
- D. Francisco Rivas Moreno. — 26 de Enero de 1924. Madrid.
- D. Angel Gimeno Conchillos.—Paseo de la Independencia, 35, pral., Huelva.—21 de Octubre de 1925.
- R. P. Jaime Pujiula, S. J., Director del Laboratorio Biológico de Sarriá.—23 de Diciembre de 1925.

CORRESPONDIENTES EXTRANJEROS

SECCIÓN DE EXACTAS

M. Jacques Hadamard.—13 de Mayo de 1922. París.
Dr. Alberto Einstein.—12 de Marzo de 1923. Berlín.

SECCIÓN DE FÍSICO-QUÍMICAS

M. Charles Henry.—9 de Enero de 1919. París.
M. Jean Perrin.—20 de Octubre de 1919. París.
M. Paul Sabatier.—13 de Mayo de 1921. Toulouse.
D. Ricardo Zsigmondy.—28 de Octubre de 1922. Gottinga.
Prof. H. Bechhold, Catedrático en la Universidad de
Darlsted.

SECCIÓN DE NATURALES

Dr. Geza Horvath.—15 de Mayo de 1922. Musée National
Hongrois, Budapest.
D. Felipe Silvestri.—13 de Marzo de 1922. Laboratorio de
Entomología. Portici (Italia).

ESCALAFÓN GENERAL

DE SEÑORES ACADÉMICOS NUMERARIOS, POR ORDEN DE ASIS-
TENCIAS, EN 1 DE ENERO DE 1928

D. Antonio de Gregorio y Rocasolano	87
D. Manuel Lorenzo Pardo	83
R. P. Longinos Navás	83
D. Pedro Ferrando y Más	65
D. Adoración Ruiz Tapiador	57
D. José Ríus y Casas	47
D. Jerónimo Vecino	40
R. P. Patricio Mozota	37
D. José Cruz Lapazarán	36
D. Graciano Silván González	27
D. Ricardo G. Cañada	26
D. Gonzalo Calamita	21
D. Teófilo González Berganza	20
D. Gonzalo González Salazar	20
D. Miguel Mantecón	20
Rvdo. D. Vicente Bardavíu, Pbro.	15
D. Juan Bastero Lerga	8
D. Antonio Lasierra.	8
D. José Romero Ortiz de Villacián	8
D. Andrés Giménez Soler	6
D. Pedro Ramón y Cajal	6

Protectores de la Academia

Casino de Zaragoza

Casino Mercantil

Canal Imperial de Aragón

Facultad de Ciencias de Zaragoza

División Hidrológica del Ebro

Consejo de Agricultura y Ganadería de Zaragoza

CURSO DEL AÑO 1927-28

MEMORIA REGLAMENTARIA

LEÍDA EN LA SESIÓN PÚBLICA INAUGURAL

DEL CURSO 1927-28

POR EL SECRETARIO

D. JOSÉ ROMERO ORTIZ DE VILLACIÁN



REGISTRAMOS un curso más en los anales de la Academia, que en nada se ha distanciado de las tradiciones que la sostienen y de los programas que la alientan. Ha sido un curso de optimismo y de fortuna, pues no ha existido en su seno ninguna desgracia que lamentar y en cambio son muchas las satisfacciones que ha recibido.

No cabe enumerar, dentro de esta breve reseña reglamentaria, los centros culturales y las corporaciones similares que constantemente le demuestran una afectuosa estimación con el intercambio de publicaciones. De este modo, nuestra Revista se ha abierto un brillante camino por el mundo, una vía de penetraciones ideológicas, por la que marcha entre afectos y respetos la Academia, cuando debidamente representada acude a Congresos de índole internacional.

Es así como fué recibida en Budapest y Roma, durante el pasado curso, a cuyos Congresos llevó su representación el R. P. Navás, y en los que las actuaciones personales de tan

ilustre académico ha sido motivo de honor y de gloria para la Academia.

Conservan sus publicaciones unas singulares facetas, que saltan a primera vista porque las hiera una luz emanada del crisol en que se funden los ideales más puros de la Academia, ya que llevan consigo el sentimiento de Patria. Nos referimos a los temas de aplicación, a los numerosos problemas de carácter industrial que la Academia se complace en estudiar para recoger las nobles aspiraciones del país, poniéndose en íntimo contacto con él, sintiendo sus latidos y viviendo de sus propias palpitaciones.

Y en este orden de ideas la Academia ha tenido la satisfacción de ver durante el pasado curso, cómo su hija espiritual y predilecta, la Confederación Sindical Hidrográfica del Ebro, ha entrado en la mayoría de edad, brillantemente conducida por dos eminentes académicos, los Sres. Rocasolano y Lorenzo Pardo.

Aquella idea lanzada por el genio creador del Sr. Lorenzo Pardo, movida por un impulso, tan espontáneo como entusiasta, de la Academia, recogida y amplificada por el Conde de Guadalhorce, cuya labor al frente del Ministerio de Fomento debiera formar cuerpo de doctrina para una escuela de patriotas amantes del progreso nacional, aquella idea, repito, ha tomado forma plástica no sólo para la cuenca del Ebro, sino que ha sido aplicada a otros ríos nacionales, y en el extranjero se estudia el modo de adaptarla a varias legislaciones.

* * *

Sin entrar en una detallada relación de los trabajos del año académico, cabe hacer mención especial de la notable conferencia pronunciada por el reputado Ingeniero de Minas, profesor de Geología de la Escuela de Minas de Madrid y Doctor "honoris causa" de la Universidad de Breslau Don Pablo Fábrega, acerca de un tema tan interesante para la economía aragonesa como es el de Hidrología. Su elevada competencia en esta difícil materia, dió lugar a que quede registrada en los Anales de la Academia con trazos que el tiempo jamás borra-

rá, aquella pública sesión en igual forma que lo será la presente, confiada a las dotes de elocuencia y de sabiduría del Doctor e Ingeniero Don Esteban Terradas, quien nos hace el honor de inaugurar este curso, para el cual la Academia tiene en preparación una serie de interesantes conferencias, cuyos temas responden al enunciado genérico de "Pasado, presente y porvenir de la vida en Aragón", curso que correrá a cargo de distinguidas personalidades que no sólo pondrán a contribución su ciencia, sino también su acendrado amor a la región aragonesa.

El elogio infundado se convierte en lisonja servil y despreciable y por ello, al propio tiempo que se cantan las virtudes y cuanto constituye la espiritualidad de una raza y de un pueblo, deben exponerse también sus miserias y sus lacras, esta descarnada realidad de la materia sometida a los vejámenes del tiempo y de las costumbres, exposición necesaria para corregirlas, sin demediar la confesión, porque esto es signo de impotencia moral que no encaja dentro de las normas de la Academia.

Entendiéndolo así, al propio tiempo que se proyectan conferencias acerca de prehistoria, toponimia, arqueología, arquitectura, cerámica, etc., de nuestra región, y de que se reserven temas para los dialectos, ganado, aves amigas del hombre, etc., quisiera la Academia exponer los organismos viciosos, las enfermedades reinantes, el pauperismo y las anormalidades orgánicas de constitución, para todo lo cual solicitará el concurso de conocidos especialistas de fuera y dentro de su seno.

También cuenta con el concurso del notable profesor M. Guillaume, de renombre mundial en Metrología, que honrará nuestra cátedra explicando un curso de conferencias ampliado con algunas lecciones prácticas en los centros docentes y científicos de Zaragoza.

La situación económica de la Academia sigue siendo satisfactoria, como corresponde a quien administra sus escasos bienes pensando siempre en el día de mañana. Lo reducido de su presupuesto y el desinterés de los señores Académicos en las comisiones o representaciones que la Corporación les

encomienda, con carácter casi o totalmente honorífico, le permiten desenvolverse con alguna soltura, merced a los auxilios que recibe y prestando siempre su mayor interés a las publicaciones, encomendadas a la pericia y laboriosidad del R. P. Navás, quien las atiende con evidente cariño.

* * *

Tal es, en líneas generales, la marcha seguida por la Academia en el curso que ahora comenzamos. Podríamos, por tanto, terminar aquí estas líneas, si no existiera una circunstancia que aunque de orden interior creemos pertinente dar a conocer en esta sesión pública, tanto para aclarar la extrañeza que ha causado al distinguido auditorio que la gestión anual de la Academia no sea leída ahora por su lector habitual, como para reunir en este instante los numerosos votos de gracias que figuran en las actas de las sesiones de la Academia, para ofrecer en público este homenaje de gratitud al Secretario saliente Sr. Lorenzo Pardo.

Dicho queda que ha existido en la Junta de Gobierno una substitución debida a causas, no por justificadas menos sentidas. La Academia se ha visto en la dolorosa necesidad de reconocer que las ineludibles e imperiosas atenciones que gravitan sobre dicho compañero, no debían ser recargadas con el peso de esta Secretaría.

Nuestro antiguo Secretario—y empleo el posesivo para expresar más claramente que de su fuerza intelectual extraordinaria dispuso siempre la Academia—se ha visto obligado a dimitir este cargo. Pero el Sr. Lorenzo Pardo continúa siendo *nuestro*, porque contamos con todo su talento y todo su cariño.

Tal es la causa de que esta Memoria haya perdido las vistosas galas con que en años pasados se adornaba

Zaragoza, 23 de Diciembre de 1927.

INVESTIGACIONES SOBRE ADSORCIÓN

POR EL

DR. J. MARTÍN SAURAS



UNQUE actualmente no puedan diferenciarse, en todos los casos, los fenómenos de adsorción y absorción, es indudable que existen hechos experimentales suficientes para distinguir perfectamente, en los casos más favorables, en presencia de cuál de los dos fenómenos nos encontramos; la condensación de los gases sobre la superficie de cuerpos lisos no porosos, como el vidrio, se designó con el nombre de adsorción; en cambio, cuando esta condensación ocurre sobre cuerpos porosos, como el carbón, o como cuando se distribuyen los gases en la masa de un líquido, se designa con el de absorción; la diferencia consiste en que en el primer caso es exclusivamente acción de superficie; en el segundo interviene toda la masa, pues el gas penetra por completo en el carbón y en el líquido; en el primer caso la composición del cuerpo receptor se conserva idéntica o, a lo más, varía en la pequeñísima capa que el gas penetra; en el segundo la composición varía por completo. Estas consideraciones pueden hacerse extensivas a cuerpos disueltos, pues conocido es que si tenemos una disolución y en ella ponemos carbón u otras materias que no ejerzan acción química sobre la disolución, el cuerpo disuelto se distribuye entre el disolvente y el carbón o el cuerpo añadido.

No es fácil distinguir, tomando como característica que

el gas o sustancia disuelta penetre o no en la masa de la materia añadida, si nos encontramos en presencia de un fenómeno de absorción o de adsorción, pues como dice Zsigmondy (1), bastaría considerar a los cuerpos porosos como constituidos por paredes muy finas para que la recepción por ellos de gases y cuerpos disueltos, pueda suponerse dentro de la adsorción, y por lo tanto, debida exclusivamente a acción de superficie; además, con dicho concepto la adsorción tendría que quedar limitada a que la condensación ocurriera nada más que en la superficie, pues si penetraba hasta una determinada profundidad, en el caso de que tuviéramos una lámina delgada, o de grosor igual a la capa que penetra, nos encontraríamos con que había atravesado por completo el cuerpo y el fenómeno considerado como adsorción pasaría a ser absorción.

Por todo esto se recurre con más acierto para dilucidar esta cuestión al curso de la curva de absorción o adsorción en relación con la concentración de las disoluciones o con las

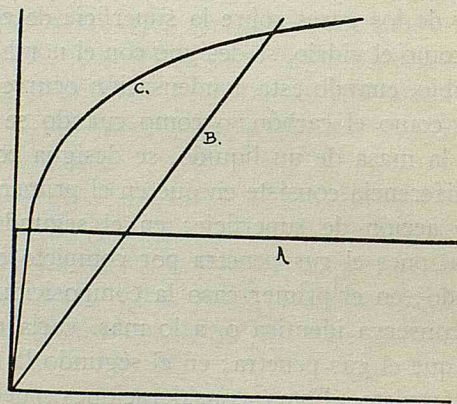


Fig. 1

presiones en el caso de los gases; y así H. Bechhold (2) y Wo. Ostwald (3), representan en una figura como la 1.^a las curvas típicas de absorción, adsorción y combinación química.

En dicha figura se toma como eje de abscisas las concentraciones de la disolución o las presiones en el caso de los gases, y en el eje de ordenadas la cantidad absorbida, adsorbida o combinada; y así, si tenemos una suspensión acuosa de carbonato cálcico y añadimos ácido sulfúrico, éste no se reparte entre el carbonato y el agua, sino que reaccionando sobre el carbonato originará sulfato, mientras exista de aquél, y luego tanto sulfúrico como añadamos quedará en el agua; por lo tanto, su representación gráfica será la de una recta paralela al eje de abscisas, como la *A* de la figura.

La gráfica *B* representa el tipo de absorción, lo cual ocurre, por ejemplo, cuando un cuerpo se disuelve en dos líquidos no miscibles, o también en la distribución de los gases en líquidos que, como sabemos, obedece a la ley de Henry, siendo su ecuación $x = k \cdot c$, y su representación gráfica una recta; finalmente, la curva *C*, da el caso de la adsorción y cuya ecuación es $x = k \cdot c \cdot \frac{1}{n}$ lo cual ocurre tal como en la distribución de gases en carbón; en ambas ecuaciones x representa la cantidad repartida en un medio y C la cantidad repartida en el otro; k y $\frac{1}{n}$ son dos constantes.

Como hemos dicho antes, el curso de las curvas tampoco diferencia por completo los fenómenos de absorción y adsorción, pues sucede en muchos casos que la absorción no satisface la ecuación dada, así como en otros la curva *C* se transforma en la *B* por hacerse el exponente $1/n = 1$ ó un valor muy próximo; por lo tanto, repito, estas tres gráficas no representan más que los tres casos tipos de los fenómenos hablados; la curva *C* es la conocida con el nombre de curva normal de adsorción; la curva de adsorción puede ser bastante variada, pero sobre esta clase de curvas denominadas anómalas de adsorción no vamos a entrar, pues aparte de que nos guiaría lejos de nuestro objeto, ha sido publicado un trabajo sobre este asunto por Wo. Ostwal y R. de Izaguirre (4).

Dicho lo que antecede, a manera de breve introducción, vamos a dar cuenta de nuestros trabajos que, como su título lo indica, se refieren a estudiar algunos casos de adsorción, para lo cual dividiremos el tema en dos partes: en la primera

estudiaremos el caso en el que el adsorbente es un sistema coloidal, o mejor, la fase dispersa en un sistema coloidal, y el adsorbible se encuentra en el estado iónico; en la segunda parte, el caso en que tanto el adsorbente como el adsorbible se encuentra en estado coloide.

PRIMERA PARTE

Conocido es que el suero sanguíneo puede considerarse como un sistema coloidal cuya fase dispersa está constituida principalmente por albuminoides, y nosotros vamos a estudiar cómo se distribuirá el ión calcio entre el agua y dichos albuminoides.

En el mismo momento de matar una ternera, recogimos sangre de dicho animal en un frasco de dos litros, lavado con suero fisiológico para evitar fenómenos de hemolisis; el mismo objeto tiene el procurar que la sangre no se agite; en una nevera la conservamos durante 24 horas para que coagule; pasado este tiempo, y con un agitador muy limpio y flameado en el momento de usarlo, se dan unas cuantas vueltas alrededor del vaso para despegar el coágulo de las paredes y luego el líquido se decanta sobre un vaso previamente esterilizado a 180°; el líquido así obtenido se centrifuga y el líquido sobrenadante, después de la centrifugación, se guarda en un matraz que habrá sido esterilizado en la forma dicha, así como también los tubos de la centrífuga; el matraz se cierra con un tapón de algodón, y cada vez que se abra para sacar suero ha de flamearse el cuello para evitar contaminaciones posibles.

Recogido el suero se procede a su tyndalización, para lo cual lo tenemos durante una hora en un termostato a 66° y durante toda la noche a 37°; luego se lleva a la "nevera"; esta operación se repite durante tres días, y así obtenemos la esterilización del suero; de esta manera hemos conseguido conservar el suero en la "nevera" durante veinte días sin que haya sufrido alteración alguna.

Para estudiar la adsorción suele seguirse el método siguiente: si suponemos que se trata de adsorber un cuerpo disuelto por el carbón, se pone un peso determinado de dicho cuerpo en la disolución, se agita durante cierto tiempo y luego se deja en reposo para que el carbón sedimente; después se decanta y en la disolución se determina la concentración de equilibrio; en el caso del suero tendríamos, pues, si siguiéramos un método análogo, que esperar a que coagulara y sedimentara, lo cual equivaldría a dar tiempo para que se alterase el suero, o bien para acelerar esta coagulación tendríamos que valernos de algún agente coagulante, el cual seguramente sería un nuevo factor a intervenir en el problema, aumentando las dificultades de su solución. Estos inconvenientes creemos que han sido la causa de que habiéndose trabajado tanto en el problema de la adsorción, se hayan realizado muy pocos trabajos con estos sistemas, cuyo estudio tanto interés presenta si se tiene en cuenta su punto de vista biológico.

La ultrafiltración ha resuelto estas dificultades, y Bechhold verificó un trabajo de adsorción del azul de metileno por las albúminas del suero empleando sus ultrafiltros.

Bechhold denomina ultrafiltración a la filtración por filtros de materias gelatinizadas. Entre los primeros que usaron estos medios para la preparación de ultrafiltros fué Malfitano, el cual preparaba su saquito ultrafiltro, introduciendo en colodión un tubo de vidrio, cerrado por un extremo y en el otro por un ensanchamiento; después de tenerlo sumergido un cierto tiempo, lo sacaba y, haciéndolo girar mediante un motorcito, lo secaba; después se introduce en agua para su endurecimiento y finalmente, mediante un corte en la parte ancha y tirando, lo sacaba del tubo; esta clase de ultrafiltros tiene el inconveniente de resistir muy poca presión y ser por lo tanto la filtración muy lenta.

En este asunto fué dado un gran paso por Bechhold; a este autor se le ocurrió recubrir con la materia gelatinizable discos de papel filtro, y de esta manera obtuvo ultrafiltros que permiten la ultrafiltración hasta veinte atmósferas, pues el papel comunica una gran resistencia a los ultrafiltros. No

sólo es esta la gran ventaja de los ultrafiltros Bechhold, sino que, además, su método permite obtener ultrafiltros de un tamaño de poros adecuado a los fines para que se destine, puesto que la porosidad y grosor de los ultrafiltros depende de la concentración de la disolución de la materia gelatinizable. Su autor clasificó los ultrafiltros en dos grandes grupos: ultrafiltros para grandes presiones y para pequeñas; los segundos para filtrar al vacío, es decir, que resisten a lo más hasta una atmósfera, y los segundos de una hasta veinte atmósferas; de los ultrafiltros para pequeñas presiones, los que más se utilizan son los crisoles ultrafiltros, que consisten sencillamente en un crisolito de porcelana porosa cuyo interior ha sido revestido de colodión; también se usan en pequeñas atmósferas los papeles de filtro revestidos de colodión procedente de disoluciones muy poco concentradas; para grandes presiones se utilizan los papeles de filtro impregnados en disoluciones muy concentradas de colodión. Para la obtención de los ultrafiltros con papel, tiene Bechhold un dispositivo especial sobre cuyas particularidades no hemos de entrar, por estar descritas en su obra.

El verano pasado tuvimos ocasión de trabajar durante tres meses en el Institut für Kolloidforschung de Frankfurt a. Main, cuyo Director es Bechhold, sobre cuestiones de ultrafiltración, y preparábamos los ultrafiltros del siguiente modo.

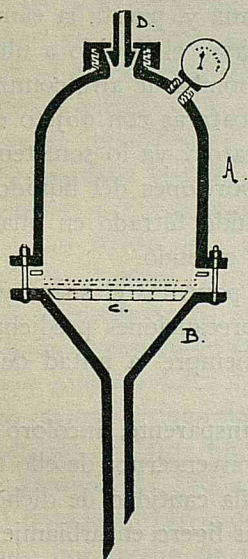
En una ancha placa Petri se sumergen en ácido acético los discos de papel de filtro que queremos transformar en ultrafiltros (la clase más adecuada son los núms. 566 y 575 de Schleicher y Schül); se toman luego con unas pinzas, y aguardando a que se escurran, se introducen después en una disolución de colodión en ácido acético glacial; al cabo de unos minutos se les da vuelta, y pasados otros minutos se les saca con pinzas, se les deja escurrir siempre haciéndoles girar para que el colodión se reparta por igual, y finalmente se les pone en agua para que se endurezcan; la concentración de la disolución acética de colodión varía, como ya hemos dicho, según para lo que ha de ser usado el filtro; la que nosotros empleábamos era de 7'5 %; con esta clase de ultrafiltros

puede filtrarse por encima de diez atmósferas; el tamaño de poros es lo suficientemente pequeño para retener los albuminoides del suero.

Un gran perfeccionamiento ha alcanzado la ultrafiltración con Zsigmondy; este autor ha conseguido tener una serie de membranas ultrafiltros aplicables a diferentes usos, dividiéndose según sus aplicaciones en tres grandes grupos: para fines analíticos, para la filtración de bacterias y para la filtración de coloides de elevado grado de dispersión; igualmente que Bechhold tiene aparatos para ultrafiltración a pequeñas presiones y a grandes.

En el mes de Octubre pasado, hemos trabajado con Zsigmondy en el laboratorio de investigaciones Bioquímicas de la Universidad de Zaragoza sobre cuestiones de ultrafiltración, habiendo podido comprobar el gran perfeccionamiento de sus ultrafiltros.

Para nuestros trabajos hemos utilizado el aparato de ultrafiltración Zsigmondy a grandes presiones, el cual repre-



Aparato "Zsigmondy"
para ultrafiltración a
grandes presiones

Fig. 2

sentamos por medio de un esquema en la figura núm. 2; *B* es el embudo en el cual ajusta perfectamente la pieza *C*, la cual está provista de varios orificios y tapa el embudo de tal ma-

nera que queda una superficie plana; encima se colocan unos cuantos discos de papel filtro y sobre ellos la membrana ultrafiltro, siendo la que nosotros hemos usado una membrana que el autor denomina ultrafina; finalmente se pone un anillo de goma y encima la campana *A*, la cual se sujeta al embudo *B* por medio de tuercas que ajustan a los tornillos que el embudo lleva; como se ve fácilmente en la figura, la pieza *D* cierra perfectamente el aparato y por ella se puede poner en comunicación con la bala, en la que tenemos aire, o mejor nitrógeno comprimido hasta 150 atmósferas; el aparato es metálico y puede verificarse la ultrafiltración hasta 90 atmósferas; nosotros hemos trabajado solamente hasta cuarenta atmósferas; la presión puede leerse en el manómetro que lleva el aparato.

Para operar con él, ponemos sobre un trípode el embudo limpio con agua destilada y en él cinco discos de papel filtro ordinario, los que tienen por objeto evitar que los orificios de la placa *C* estropeen la membrana ultrafiltro que ponemos encima; se coloca el anillo de goma y, puesta la campana, se cierra el aparato; sin añadir todavía el líquido a ultrafiltrar, se pone en comunicación con la bomba de aire comprimido y se le somete a tres o cuatro atmósferas con objeto de secar; después se abre, se carga el aparato y ya lo sometemos a 30 o 40 atmósferas; las primeras porciones del líquido se desprecian y luego se recoge el líquido filtrado en una probeta graduada que se pone debajo del embudo.

En nuestras determinaciones ponemos el suero y ultrafiltramos, guardando siempre las precauciones predichas, hasta un volumen determinado (casi siempre la mitad del líquido puesto en el ultrafiltro)

El filtrado es un líquido transparente, incoloro y en el cual no existen proteínas. Para convencernos de ello tomamos en un tubo de ensayo una pequeña cantidad de dicho líquido y hervimos, sin que se note el más ligero enturbiamiento; luego añadimos nítrico concentrado y tampoco se enturbia el líquido, por lo que puede asegurarse la no existencia de proteínas; la ultrafiltración nos permite, por lo tanto, separar la fase dispersa albuminoidea del resto del líquido y estudiar

los fenómenos de adsorción; determinando la concentración en calcio, del líquido ultrafiltrado, conocemos la concentración de la solución de equilibrio, y restándola de la concentración que tiene el líquido primitivo, conocemos la cantidad de ión absorbido.

En primer lugar determinamos el calcio que contiene el suero sanguíneo, siguiendo para esto el método aconsejado por Abderhalden (5). En una cápsula de platino tomamos 30 cc. de suero y en baño de arena se evapora hasta sequedad; luego, para quemar la substancia, se pone directamente a la llama de un Teclus, y aunque frecuentemente la substancia arde en la cápsula, no importa, pues no ocasiona pérdida alguna; no es indispensable quemar completamente el carbón, porque después se quema con mucha más facilidad; recogemos el residuo con agua y filtramos por filtro de cenizas conocidas; es imprescindible que el filtrado pase completamente claro, recogiendo en un matracito Erlenmeyer para su conservación; ponemos de nuevo el filtro en la cápsula, secamos en baño de arena y finalmente incineramos; en este caso deben ya aparecer las cenizas completamente blancas; si la sangre se había hemolizado algo, el suero contendría substancia de los glóbulos rojos, y en este caso las cenizas aparecerían verde amarillentas, debido al hierro; es obvio decir que esto no debe suceder, pues debió emplearse sangre no hemolizada o a lo más muy poco; las cenizas, ahora, las recogemos con 10 cc. de *ClH* normal, y filtramos, recogiendo el filtrado en el mismo matracito que antes, esto es, junto con el líquido procedente de la filtración anterior, y en éste determinamos su contenido en calcio; para esto añadimos 10 cc. de acetato potásico doble normal, calentamos y echamos 30 cc. de ácido oxálico decinormal, con lo que precipitamos el calcio al estado de oxalato; filtramos recibiendo el líquido en un matraz aforado de 150 cc., hasta cuyo aforo diluimos con agua el líquido filtrado; determinando el ácido oxálico en el contenido por medio de una disolución decinormal de permanganato potásico; para su determinación tomamos 60 cc. en un vaso, le agregamos 10 cc. de sulfúrico diluído 1 : 5, lo calentamos por encima de 80° y hacemos la volumetría, en-

contrando que gastan 11'3 cc. de la disolución de permanganato; repetimos la volumetría tomando la misma cantidad y encontramos el mismo número; si en 60 cc. hay 11'3 cc. de disolución de oxálico decinormal, en 150 habrá 28'25, y como pusimos 30, resulta que el oxálico gastado para precipitar el calcio es de 1'75 cc. y, por lo tanto, el calcio existente sería igual al contenido en 1'75 cc. de disolución decinormal de calcio; la concentración de ésta es de 0'002 gramos por centímetro cúbico, luego el calcio que había era $0'002 \cdot 1'75 = 0'0035$ gramos; y como tenemos 30 cc. de suero, deducimos que la riqueza del suero en calcio es de 0'000116 gramos por centímetro cúbico.

En el ultrafiltro ponemos 50 cc. de suero y 10 de agua; filtramos, hasta obtener 30 cc. de filtrado, en los cuales determinamos su riqueza en calcio de igual manera que en el caso anterior, pues aunque, como hemos dicho, no pasa ninguna proteína, siempre lleva algo de substancia orgánica. Sería muy prolijo el decir en todos los casos, no ya el modo de operar, sino anotar el permanganato gastado y realizar los cálculos, por lo que nos limitamos de ahora en adelante a dar solamente la riqueza en calcio; el suero ultrafiltrado contiene por centímetro cúbico 0,0001 gramos de calcio, esto es, prácticamente la misma cantidad que el suero primitivo.

El hecho de que el suero ultrafiltrado tenga la misma cantidad de calcio que el primitivo, nos sorprendió bastante, y mucho más, cuando al practicar nuestras experiencias encontramos que el ión calcio era adsorbido por las proteínas del suero; pues si el calcio se encuentra al estado de ión en el suero, al ultrafiltrar debería pasar sólo con arreglo a la cantidad que le correspondiera según la concentración de equilibrio; y sólo cuando el calcio se encuentre en el suero en forma de una combinación que no sea adsorbida por los albuminoides, podrá pasar el calcio a través del ultrafiltro en la misma cantidad en que se encuentra en el suero. No se nos oculta el interés que esto tiene, pero nos limitamos a anotar el hecho, ya que insistir en él, nos apartaría del camino seguido para nuestro estudio. Es de advertir que para cerciorarnos de esto,

hemos ultrafiltrado dos veces suero sin añadir agua y en ambos casos hemos encontrado los mismos resultados.

El objeto de determinar el calcio en el suero y en el suero ultrafiltrado, es para que al hacer el estudio de adsorción conozcamos las cantidades reales del calcio, pues, naturalmente, al que nosotros pongamos de la solución cálcica habrá que añadir el que el suero tenía, y al determinar la concentración en calcio de la solución de equilibrio (líquido ultrafiltrado), restar el que ya llevaba; como lo interesante es conocer la curva de adsorción y ésta no variará, pues en todos los casos habría que añadir y restar la misma cantidad, nosotros, por comodidad de cálculo, prescindimos de esto, anotando las determinaciones apuntadas por sí en cualquier momento se quisiera calcular de esta otra manera; con esto y los datos comunicados, podría fácilmente hacerse.

Bechhold aconseja determinar siempre la concentración en materia buscada en el líquido filtrado y en el residuo que queda en el filtro y establecer un balance para comprobar; esto tiene por objeto el evitar errores que pueden proceder de que la membrana ultrafiltro adsorba también la materia de que se trata, en cuyo caso, si se determina la cantidad que debe existir en el residuo por la que existe en el líquido filtrado, evidentemente será errónea.

Por nuestra parte, hemos de decir que la determinación del calcio en el residuo, es muy difícil debido a que, si bien en pequeña cantidad, siempre se deposita algo de proteína en la membrana ultrafiltro, por lo cual no puede recogerse mediante una pipeta un número exacto de centímetros cúbicos, sino que, con mucho cuidado, hay que recogerlo todo; esto encierra no pocas dificultades, y debo decir que cuantas veces he intentado hacerlo he obtenido números que empleados para hacer el balance, me han dado un error mínimo de 2,5 %, por cuya razón he prescindido de esta operación, y para cerciorarme si la membrana ultrafiltro adsorbe o no el ión calcio, he ultrafiltrado simplemente una parte de la disolución del cloruro de calcio que utilizo en mis experiencias y valorando el calcio en el líquido filtrado, he encontrado una disolución de la misma concentración que la empleada, con lo cual queda

comprobado que la membrana ultrafiltro no adsorbe el calcio.

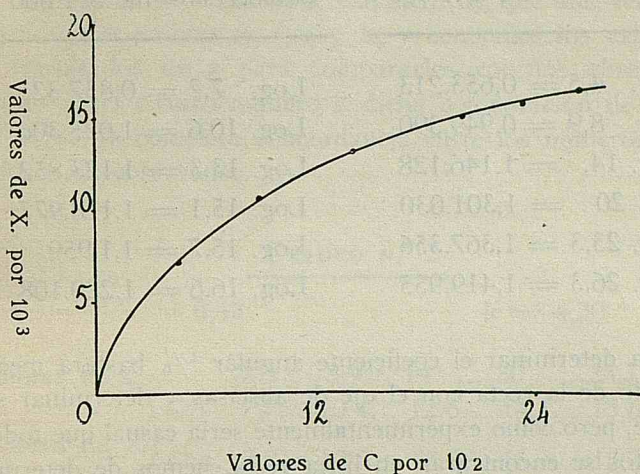
Las experiencias que hemos realizado, son las siguientes: hemos puesto a ultrafiltrar 50 cc. de suero, juntamente con 3 cc. de disolución de cloruro cálcico, que tiene por centímetro cúbico, 0,0078 gramos de calcio y 7 cc. de agua; total 60 cc. de líquido; de éstos, ultrafiltramos 30 cc. y en ellos determinamos su contenido en calcio; después conservando constante la cantidad de 50 cc. de suero, hemos puesto 5, 7, 9, 10 cc. de la misma disolución de cloruro cálcico y respectivamente 5, 3, 1 y 0 cc. de agua; por tener un punto más en la curva, hemos hecho otra determinación, poniendo 50 cc. de suero, 4, 5 cc. de disolución de cloruro cálcico de doble concentración que la anterior y 4,5 cc. de agua; en todos los casos hemos ultrafiltrado hasta obtener 30 cc. y determinado en ellos el calcio que contienen, siendo los números obtenidos respectivamente: 0,0045, 0,0089, 0,014, 0,020, 0,0233, 0,0263 gramos de calcio.

Estas son, pues, las llamadas concentraciones de equilibrio. Si nosotros multiplicamos 0,0078 por 3, 5, 7, 9 y 11, tendremos el calcio que había en los distintos 60 cc. puestos a ultrafiltrar y la mitad del producto la cantidad existente en su mitad, esto es en 30 cc.; o sea 0,0117, 0,0195, 0,0273, 0,0351, 0,0390, 0,0429 gramos respectivamente; la diferencia entre éstos y los anteriores nos dará la cantidad en calcio adsorbida por las proteínas contenidas en 30 cc. de suero; estas diferencias son respectivamente 0,0072, 0,0106, 0,0133, 0,0151, 0,0157 y 0,0166 gramos de calcio adsorbidos; a estas cantidades las llamamos X y a las concentraciones de equilibrio, C. El cuadro número 1, nos da estos números multiplicados por 1.000 y en él pueden verse con más claridad:

CUADRO N.º 1

C. 1.000...	4,5...	8,9...	14	...	20	...	23,3...	26,3
X. 1.000...	7,2...	10,6,	13,3,	15,1,	15,7...	16,6		

La figura 3 representa la curva de adsorción y en ella hemos tomado en abscisas las concentraciones de equilibrio multiplicadas por 1.000 y en ordenadas las cantidades adsorbidas

Fig. 3.^a

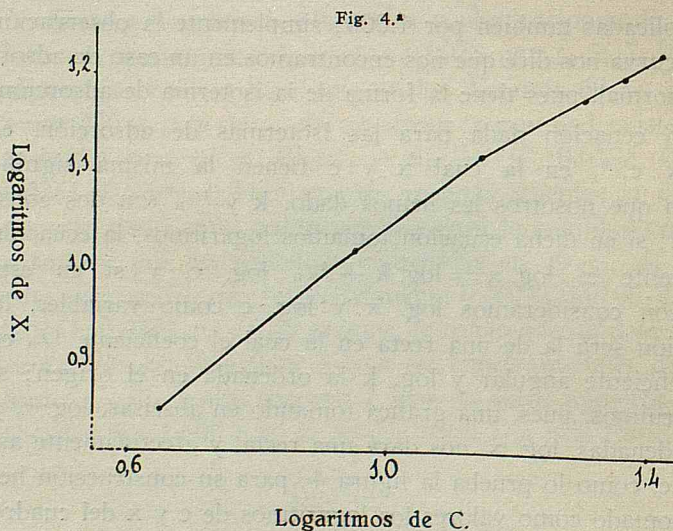
multiplicadas también por 1.000; simplemente la observación de la curva nos dice que nos encontramos en un caso de adsorción normal, pues tiene la forma de la isoterma de adsorción.

La ecuación dada para las isotermas de adsorción, es $x = k \cdot c^{1/n}$, en la cual x y c tienen la misma significación que nosotros les hemos dado, k y $1/n$ son dos constantes; si en dicha ecuación tomamos logaritmos, la ecuación resultante es $\log. x = \log. k + \frac{1}{n} \log. c$, y si en esta ecuación consideramos $\log. x$ y $\log. c$ como variables, la ecuación será la de una recta en la cual el coeficiente $1/n$ es el coeficiente angular y $\log. k$ la ordenada en el origen; si construimos, pues, una gráfica tomando en abscisas, $\log. c$, y en ordenadas, $\log. x$, nos dará una recta, y efectivamente así sucede, como lo prueba la figura 4; para su construcción hemos tomado como valores los logaritmos de c y x del cuadro número 1.

He aquí los valores de dichos logaritmos:

LOGARITMOS DE C.1.000	LOGARITMOS DE X.1.000
Log. 4,5 = 0,653.213	Log. 7,2 = 0,857.322
Log. 8,9 = 0,949.390	Log. 10,6 = 1,025.306
Log. 14, = 1,146.128	Log. 13,3 = 1,123.852
Log. 20 = 1,301.030	Log. 15,1 = 1,178.977
Log. 23,3 = 1,367.356	Log. 15,7 = 1,1.959
Log. 26,3 = 1,419.955	Log. 16,6 = 1,220.108

Para determinar el coeficiente angular $1/n$ bastará medir el ángulo de la recta con el eje de abscisas y determinar su tangente, pero como experimentalmente sería casual que todos los puntos se encontraran en línea recta, hemos de determi-



nar el coeficiente angular de cada uno de sus trazos y su valor medio es lo que tomaremos como coeficiente angular; nosotros hemos determinado en cada trazo su coeficiente angular dividiendo la diferencia de ordenadas por la de abscisas y hemos encontrado como valor medio $1/n = 0,42$; igualmente en

todos los casos hemos hallado en la ecuación el valor de logaritmo de k y encontrado para valor medio de $k = 4,2$.

Siguiendo la norma de Freundlich (6), que una vez determinados los valores de $1/n$ y k , y conocidos los valores de c , calcula los de x para compararlos con los observados, damos en el cuadro número 2 dicha comparación de la cual se deduce la completa concordancia entre los números calculados y los observados.

CUADRO N.º 2

$$1/n = 0,42$$

$$k = 4,20$$

Valores de C.....	4,5...	8,9...	14 ...	20 ...	23,3...	26,3
	{ Cal..	7,7...	10,4...	12,6...	14,7...	15,6... 16,5
Valores de X	{ Obs.	7,2...	10,6...	13,3...	15,1...	15,7... 16,6

Freundlich, para demostrar el equilibrio que se establece en los fenómenos de adsorción normal, o sea para su reversibilidad, realiza, entre otras, la siguiente experiencia: agita durante veinte horas y media, un gramo de carbón de sangre con 100 cc. de una disolución de ácido acético, 0,0688 mol. y encuentra para la solución de equilibrio una concentración de 0,06078 mol./lit.; después agita durante 21 horas un gramo de carbón de sangre con 50 cc. de una disolución acuosa de ácido acético 0,1376 mol. y luego le añade 50 cc. de agua; agita durante tres horas; determina la concentración de la disolución de equilibrio y encuentra 0,06064 mol., que como vemos, es prácticamente igual a la 0,06078 mol. hallada en el primer caso.

Para comprobar nosotros la reversibilidad, realizamos experiencias algo análogas a la citada; ponemos a ultrafiltrar 50 cc. de suero y 10 cc. de la disolución de cloruro cálcico que contiene 0,0078 gramos de calcio por cc. de agua y ultrafiltramos hasta obtener 30 cc. del líquido filtrado; a los 30 cc. que quedan en el ultrafiltro les añadimos 30 cc. de agua destilada; volvemos a ultrafiltrar 30 cc. y así continuamos; si en cada uno de los 30 cc. filtrados determinamos la cantidad de

calcio que contiene y al hallar la curva de adsorción la encontramos en la misma forma que la anterior, quedará demostrada la reversibilidad; y en efecto así sucede.

En los primeros 60 cc. que ponemos en ultrafiltro, tenemos una cantidad de calcio igual a 0,078 gramos; filtramos y el calcio que hay en los 30 cc. es 0,0233 gramos; en los 30 cc. del ultrafiltro quedan pues 0,078 menos 0,0233, igual a 0,0547 gramos; añadimos 30cc. de agua y por lo tanto en los 60 cc. tenemos la misma cantidad 0,0547; filtramos 30 cc. y el contenido en calcio es de 0,0139 gramos y en el residuo quedan 0,0547, menos 0,0139, igual a 0,0408; añadimos otros 30 cc. de agua y tendremos en los 60 cc. 0,0408 grs. de calcio; repetimos esto dos veces más y encontramos para las concentraciones de los filtrados 0,009 y 0,006 gramos de calcio respectivamente, siendo, pues, los correspondientes a los que quedaban en el ultrafiltro 0,0318 y 0,0258; continuamos filtrando, pero a pesar de nuestro sentimiento, pues deseábamos tener unos puntos más para la curva, tenemos que dejarlo porque el suero empezaba a tener mal olor y era señal de que se descomponía. Damos el siguiente cuadro número 3, aclaratorio; en él ponemos en una columna los valores de calcio contenidos en 60 cc. de los cuales se ultrafiltran 30 y en la otra co-

CUADRO N.º 3

Gramos de calcio existentes en 60 cc. del ultrafiltro *Gramos de calcio existentes en 30 cc. ultrafiltrados*

0,078	0,0233
0,0547	0,0139
0,0408	0,009
0,0318	0,006
0,0258	No determinados por empezar a oler.

lumna, los valores de la concentración en calcio, de los 30 cc. ultrafiltrados.

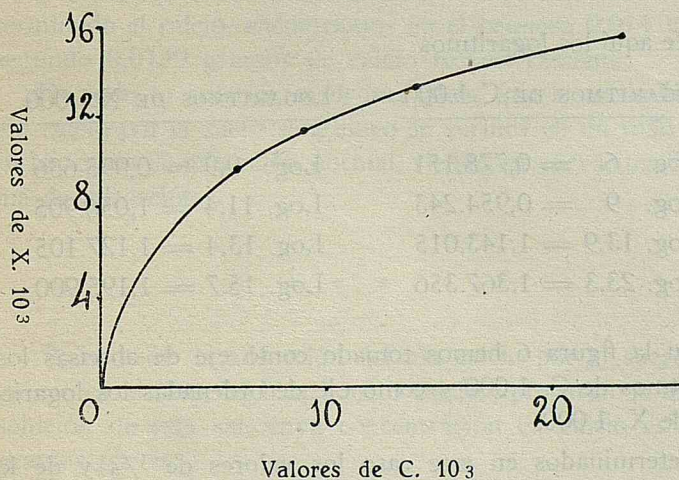
Para determinar ahora la adsorción habida, bastará restar de la mitad de los números de la izquierda los de la derecha.

En el cuadro número 4 ponemos los valores de la concentración de equilibrio que, como sabemos son los mismos que los de la columna de la derecha del cuadro anterior y los valores de adsorción o sea la diferencia de estos valores a un medio de los de la izquierda del mismo cuadro; como con dichos números construimos una gráfica, los tomamos multiplicados por 1.000

CUADRO N.º 4

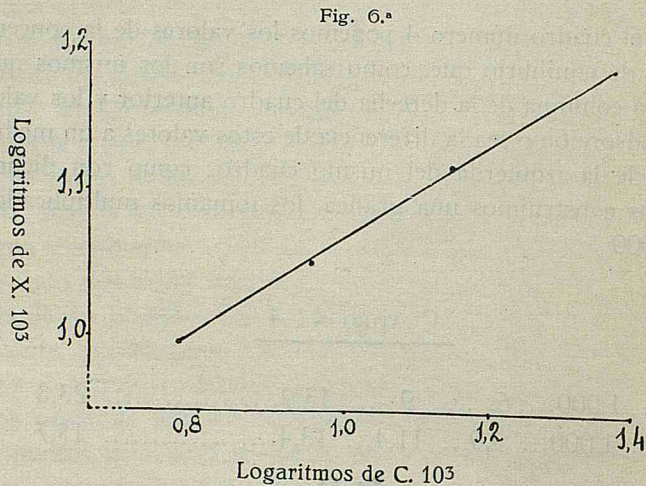
C. 1.000...	6 ...	9 ...	13,9.....	23,3
X. 1.000...	9,9...	11,4...	13,4.....	15,7

Fig. 5.^a



La figura 5 da la gráfica correspondiente en la cual, como siempre, hemos tomado como eje de abscisas C. 1.000 y como eje de ordenadas X. 1.000.

También en este caso tomamos logaritmos, y también encontramos que construyendo la gráfica con sus valores, nos da una recta. Véase figura 6.



He aquí los logaritmos:

LOGARITMOS DE C. 1.000	LOGARITMOS DE X. 1.000
Log. 6 = 0,778.151	Log. 9,9 = 0,995.636
Log. 9 = 0,954.243	Log. 11,4 = 1,056.905
Log. 13,9 = 1,143.015	Log. 13,4 = 1,127.105
Log. 23,3 = 1,367.356	Log. 15,7 = 1,195.900

En la figura 6 hemos tomado como eje de abscisas los logaritmos de C. 1.000 y como eje de ordenadas los logaritmos de X. 1.000.

Determinados en este caso los valores de $\frac{1}{n}$ y de k , hallamos para $\frac{1}{n} = 0,34$ y para $k = 5,4$; si supuestos conocidos los valores de c y las constantes $\frac{1}{n}$ y k , calculamos los valores correspondientes a x y comparámos con los observados, veremos que también en este caso son concordantes; véase el cuadro número 5.

CUADRO N.º 5

	$1/n = 0,34$		$k = 5,4$	
Valores de C.1.000.....	6	...	9	...
			13,9...	23,3
Valores de X	{	Observados	9,9...	11,4...
		Calculados.....	9,9...	11,3...
			13,1...	15,6

Tenemos, pues, una curva de la misma forma que la obtenida en nuestras primeras experiencias y por lo tanto se verifica la reversibilidad; pero además, hemos obtenido resultados tan satisfactorios como el siguiente: si en las primeras experiencias nos fijamos, tenemos que cuando hemos añadido 7 cc. de disolución de cloruro cálcico, la cantidad de calcio en el suero era 0,0546, y si nos fijamos en las segundas, veremos que cuando filtrados los 30 cc. primeros, añadimos 30 cc. de agua, la cantidad de calcio en los 60 cc. a ultrafiltrar era también 0,0546; pues bien; filtrados en ambos casos 30 cc. y determinado el calcio, encontramos en el primero 0,014 y en el segundo 0,0139 gramos de calcio respectivamente.

De todo lo anterior se deduce pues, que la adsorción del ión calcio por el suero sanguíneo se verifica en un todo como en los casos de adsorción normal, siendo su curva una isoterma de adsorción.

* * *

Para medir la adsorción del ión calcio por el suero sanguíneo en el caso del bicarbonato cálcico, preparamos una disolución de esta sal, cuya concentración en calcio es 0,001 gramos por cc.

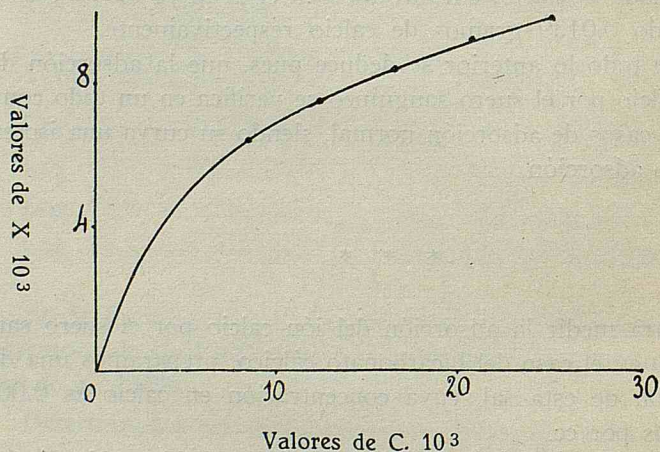
Ponemos a ultrafiltrar 30 cc. de suero, 30 cc. de disolución de bicarbonato y 40 cc. de agua; igualmente ponemos 30 cc. de suero y 40, 50, 60, 70 cc. de disolución de bicarbonato y respectivamente 30, 20, 10 y 0 cc de agua; la concentración en calcio que tenemos en los 100 cc. del líquido a

ultrafiltrar en cada caso es, respectivamente, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06 y 0,07, cuyas mitades respectivas son 0,015, 0,02, 0,025, 0,03 y 0,035 grs. de calcio. En todos los casos ultrafiltramos hasta obtener 50 cc. de líquido filtrado y en ellos determinamos respectivamente su contenido en calcio, siendo, 0,0085, 0,0124, 0,0164, 0,0205 y 0,025; estos últimos números son, pues, las concentraciones de equilibrio que su diferencia a las mitades citadas nos dará la adsorción habida, esto es, 0,0065, 0,0076, 0,0086, 0,0095 y 0,01. Como en todos los casos, llamamos C a las concentraciones de equilibrio y X a las cantidades adsorbidas. A continuación, damos los valores de C y X, multiplicados por 1.000.

Valores de $c \cdot 10^3$... — 8,5... 12,4... 16,4... 20,5... 25
 Valores de $x \cdot 10^3$... — 6,5... 7,6... 8,6... 9,5... 10

Tomando como eje de abscisas, $C \cdot 10^3$, y como eje de ordenadas, $X \cdot 10^3$, construimos la curva de adsorción. Véase figura 7.

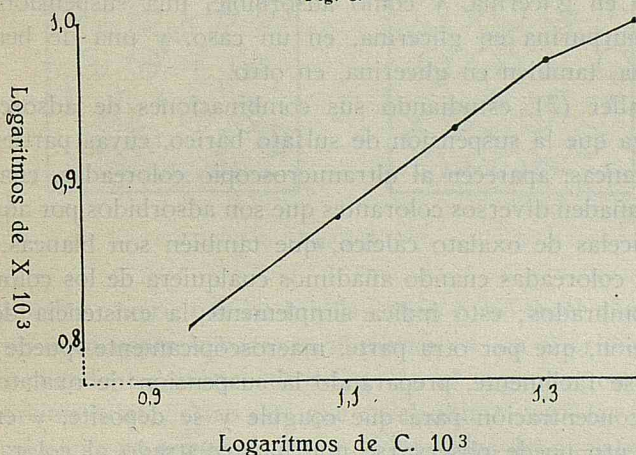
Fig. 7.^a



Como en el caso del cloruro cálcico, su forma nos indica que es una curva logarítmica y para cerciorarnos, tomamos los logaritmos de los números anteriores y construyendo su gráfica, nos dará una recta.

LOGARITMOS DE C. 10^3	LOGARITMOS DE X. 10^3
Log. 8,5 = 0,929.419	Log. 6,5 = 0,812.913
Log. 12,4 = 1,093.422	Log. 7,6 = 0,880.814
Log. 16,4 = 1,214.844	Log. 8,6 = 0,934.498
Log. 20,5 = 1,311.754	Log. 9,5 = 0,977.724
Log. 25, = 1,397.940	Log. 10, = 1,

Para construir su correspondiente gráfica, tomamos como eje de abscisas log. de C. 10^3 , y como eje de ordenada, log. X. 10^3 . Véase figura 8.

Fig. 8.^a

Determinados los valores de $1/n$ y k , en la forma dicha en el caso del cloruro cálcico, hallamos $1/n = 0,39$, y $k = 2,8$. Si suponemos conocidos éstos, y c , calculamos x , hallaremos que también hay concordancia entre los números calculados y los observados, como puede verse en el siguiente cuadro:

Valores de C. 10^3	8,5...	12,4...	16,4...	20,5...	25
Valores de X. 10^3 {	Calcul. 6,6...	7,7...	8,6...	9,3...	10
	Obser. 6,5...	7,6...	8,6...	9,5...	10

Deducimos, pues, de lo dicho que la adsorción del ión calcio por el suero sanguíneo en el caso del bicarbonato, es, como en el del cloruro, un caso de adsorción normal, y su curva, una isoterma de adsorción.

SEGUNDA PARTE

En esta parte, nos proponemos estudiar la adsorción en el caso de que, tanto el adsorbente como el cuerpo adsorbible se encuentran en estado coloide.

Como adsorbente empleamos una suspensión de oxalato cálcico en glicerina, y como adsorbible, una suspensión de benzopurpurina en glicerina, en un caso, y una de benzoazurina, también en glicerina, en otro.

Haller (7), estudiando sus combinaciones de adsorción, observa que la suspensión de sulfato bórico, cuyas partículas son blancas, aparecen al ultramicroscopio coloreadas, cuando se les añaden diversos colorantes que son adsorbidos por aquél; las micelas de oxalato cálcico, que también son blancas, las vemos coloreadas cuando añadimos cualquiera de los colorantes nombrados; esto indica simplemente la existencia de la adsorción, que por otra parte, macroscópicamente, puede observarse fácilmente, preparando la suspensión de oxalato de gran concentración para que coagule y se deposite, y en el sedimento puede observarse que ha arrastrado al colorante.

Cuando la materia colorante que se emplee forme disoluciones verdaderas, el ultramicroscopio no podrá servirnos más que para la investigación cualitativa de la adsorción, pero en el caso en que el colorante sea un coloide, creemos que podemos hacer determinaciones cuantitativas mediante el método que se nos ha ocurrido, y esto es lo que nos proponemos realizar.

El fundamento del método que vamos a seguir, es el siguiente: Supongamos que la suspensión de oxalato cálcico tiene sus partículas como representamos en el número 1 de la figura 8, para diferenciarlas de las micelas de la suspensión

de colorante, que supondremos que las tiene como el número 2 de la misma figura; si ahora mezclamos ambas suspensio-

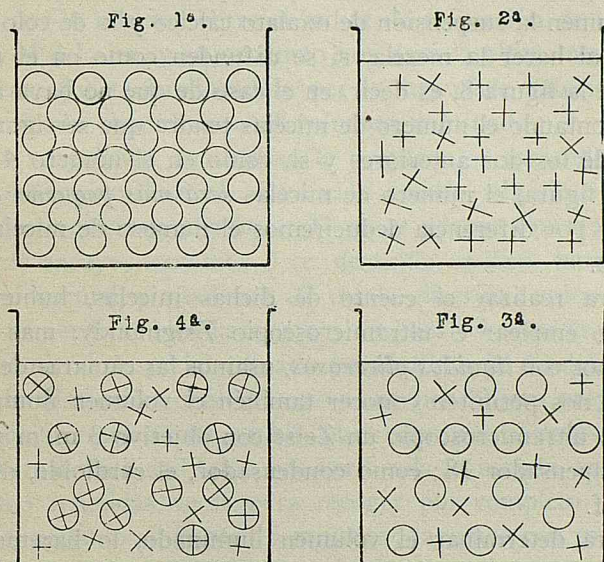


Fig. 8 A

nes, podrá ocurrir que las micelas estén como en el número 3, o que se encuentren, como en el número 4; en el primer caso, será cuando no existe adsorción; en el segundo, cuando la adsorción existe; claro está que en el último caso, las micelas de colorante no se encuentran metidas en las del oxalato, como parece en el esquema, que por mayor claridad lo hemos hecho de esa manera, sino que las micelas de colorante se encontrarán rodeando la micela de oxalato, constituyendo lo que llamaríamos una poliona heterogénea para distinguirla de las polionas formadas por protonas de la misma substancia, conocidas simplemente con el de polionas; naturalmente, que al hablar de la poliona heterogénea formada, no suponemos que la micela de oxalato sea una protona, puesto que puede ser igualmente poliona y en este último caso la poliona heterogénea formada, estaría constituida por un núcleo poliónico de oxalato cálcico, alrededor del cual se agrupan micelas de colo-

rante que igualmente pueden ser protonas o polionas. Dicho esto, se desprende claramente cómo podremos medir la adsorción; contamos el número de micelas que contienen por unidad de volumen la suspensión de oxalato cálcico y la de colorante; luego, al hacer la mezcla, si se difunden como en el número 3 de la figura 8, es decir, en el caso de que no haya adsorción, contando el número de micelas tendrá que ser igual a la suma de los dos anteriores y si, como en el número 4 de la misma figura, el número de micelas *será más pequeño que la suma* y por diferencia deduciremos el número de micelas adsorbido.

Para realizar el cuento de dichas micelas, hubiéramos deseado emplear el ultramicroscopio Zsigmondy, mas como operamos con *líquidos glicerosos*, usamos las cámaras de cuarzo que nos permiten conocer también el volumen iluminado, y como ultramicroscopio un Zeiss con objetivo 3 m/m y ocular compensador 18; como condensador, el cardioide, de Siedentopf.

Para determinar el volumen iluminado, lo hacemos del siguiente modo: en el ocular colocamos un "Blende de Ehrlych", esto es, un pequeño diafragma que nos limita la superficie iluminada a un cuadrado, cuya área determinamos por medio del objetivo y ocular micrométricos; para esto, vemos a cuántas divisiones del objetivo micrométrico corresponde una del ocular, y como conocemos el valor de cada una de las de aquél, conoceremos la de éste, es decir, que determinamos la longitud de las divisiones del ocular; después, mediante el ocular micrométrico, determinamos la longitud del lado del diafragma, y su cuadrado nos dará el área; conocemos, pues, la superficie iluminada; para conocer el volumen nos hace falta saber la altura de las cámaras, la cual la determinamos mediante el tornillo micrométrico del microscopio; a este fin, enfocamos primeramente la cara superior del porta objetos y luego la cara inferior del cubre, y, naturalmente, el número de divisiones que haya corrido el tornillo micrométrico nos dará la altura de las cámaras. Todavía falta que hacer una corrección, pues esto no sería cierto más que en el caso que el medio existente entre porta y cubre y entre el cubre y el ob-

jetivo fuera el mismo; en el nuestro no es así, pues como preparación tenemos la suspensión de glicerina y entre el cubre y objetivo el aire; tenemos, pues, que multiplicar la altura leída, por la relación entre el índice de refracción de la glicerina y el del aire, y su producto nos dará la altura real de las cámaras, que multiplicándola por la superficie anteriormente determinada obtendremos el volumen iluminado.

La suspensión de oxalato la preparamos tomando en un tubo de ensayo 3 cc. de disolución acuosa, vigésimo normal de hidrato cálcico y añadimos 27 cc. de glicerina pura; en otro tubo de ensayo, tomamos 3 cc. de ácido oxálico, también vigésimo normal, y añadimos 27 cc. de glicerina; agitamos con el fin de verificar bien la mezcla y después echamos la una a la otra, teniendo especial cuidado en añadir a la disolución cálcica, la disolución oxálica; esto tiene por objeto preparar la suspensión mucho más estable, pues operando al revés, coagula con más facilidad; una vez verificada la mezcla, se cambia de tubo repetidas veces para recoger por completo y, finalmente, agitamos durante 15 minutos; tapamos con un corcho recubierto de papel de estaño y lo dejamos durante tres días, que es lo que tarda en verificarse la reacción completamente; de esto nos damos cuenta por el aumento de opalinidad, pues a las 24 horas, apenas si aparece enturbiado; esta turbidez va aumentando durante dos días, y repito, a partir del tercero no aumenta más; como comprobante tomamos el que, después del tercer día, el número de partículas de la suspensión por unidad de volumen se mantiene constante, que es lo que a nosotros nos interesa, prescindiendo por lo tanto de la comprobación analítica que, tratándose de tan pequeñas cantidades, dudamos pudiera ofrecernos la debida garantía y en todo caso sería superflua.

Esta disolución se conserva perfectamente durante ocho o diez días, y luego se empieza a depositar, lo cual puede verse porque la parte superior empieza a quedarse transparente; esto a nosotros no nos importa, puesto que no la usamos más que tres o cuatro días, pero no obstante, estamos convencidos de que para conservarla por bastante más tiempo, bastaría con cada día agitarla un poco, es decir, bastaría con invertir

dos o tres veces el tubo; es de advertir que todo el material que usamos está previamente lavado con mezcla crómica, pasado por baño de vapor y, finalmente desecado en la estufa; así como el que hayamos elegido hidrato cálcico y oxálico para obtener la sal insoluble oxalato de calcio, ha sido con objeto de evitar la formación de iones, los cuales, en la mayoría de los casos, ejercen una acción coagulante.

La disolución de benzopurpurina la preparamos simplemente disolviendo 0,05 gramos, en 100 cc. de glicerina. La de benzoazurina, 0,02 gramos en 100 cc. de glicerina. A la disolución de oxalato cálcico la llamaremos disolución A. La de benzopurpurina, B, y la de benzoazurina, la llamaremos C.

Tenidas las disoluciones, pasamos a determinar el número de micelas que cada una tiene por unidad de volumen.

Antes de hacer la preparación en las cámaras de cuarzo, hay que limpiarlas, como recomienda Siedentopf; se ponen en agua; con unas pinzas se sacan, se secan y se ponen en alcohol; se secan con papel de arroz del Japón (como no tenemos, las secan con un paño fino de hilo), se toma el porta objetos y se le pone un soportito de platino, y así, lo introducimos en una mezcla de ácido crómico y sulfúrico, concentrando casi a ebullición y lo tenemos durante dos minutos; después, se le pasa un chorro de agua corriente, y después, agua destilada; escurrimos un poco y, finalmente, alcohol bidestilado; luego, siempre con el porta objetos en el soportito de platino, se le seca con aire caliente; basta pasarlo por encima de la llama de un mechero de Bunsen y con mucho cuidado se le deja para que se enfríe, sobre el pie que con este objeto llevan las cámaras; con el cobre objetos se repiten las mismas operaciones.

Para hacer la preparación, tomamos el líquido con una delgada varilla de vidrio previamente limpia y desecada, y debe tenerse mucho cuidado al colocar el cubre, de que no queden burbujas de aire.

Los diafragmas que usamos para el ocular, son los que hemos señalado con los núms. 10 y 20, por ser la longitud de su lado 10 y 20 divisiones del ocular, respectivamente. Para determinarlos, tomamos el micrómetro objetivo, el cual está

dividido en 0,01 de m/m y enfocamos perfectamente sus divisiones; empleamos la combinación óptica antes dicha y el tubo del microscopio en la división 16, esto es, con una longitud de tubo de 160 m/m, la cual, como es natural, tendrá que ser la misma en todas nuestras determinaciones; en el ocular ponemos el ocular micrométrico, y haciendo coincidir sus divisiones con las del objetivo micrométrico, observamos que cinco divisiones de éste, corresponden a 31 de aquél, siendo, pues, el valor de una división del ocular micrométrico, 0,0016 m/m. la longitud del lado del diafragma núm. 10 será 0,016 m/m, esto es, 16 micras, y su área, igual a $16 \times 16 = 256$ micras cuadradas; la del número 20, 0,032 m/m, igual a 32 micras, y su área, $32 \times 32 = 1.024$ micras cuadradas. La altura de las cámaras no la determinamos de una vez para siempre, por la razón de que, si bien cuando se trata de líquidos alcohólicos o acuosos, las variaciones son pequeñas, si las hay, y aun así creemos que se debe hacer en cada caso; cuando se trata de glicerina es forzoso determinarla en cada preparación, pues las diferencias son muy grandes.

Naturalmente que el método de las cámaras de cuarzo es bueno, pues ha sido usado frecuentemente en la determinación de tamaños micelares y sólo como garantía, mejor dicho, para llegar a la propia persuasión de que hemos hecho bien las determinaciones, lo comparamos con el de Zsigmondy. Para esto, tomamos un oro eléctrico y contamos el número de micelas por ambos métodos; en el microscopio de inmersión Zsigmondy, cuyo volumen iluminado es de 308 micras cúbicas, encontramos como valor medio de 3 cuentos de 30 veces cada uno 1,1 — 1,1 — 1,06, cuyo valor medio es 1,08; por lo tanto, en 308 micras cúbicas, hay 1,08 micelas.

Hecha la preparación del mismo electroaerosol, en las cámaras de cuarzo, y empleando el diafragma número 10, determinamos la altura de las cámaras, tomando como señal para enfocar, la cara superior del porta y la inferior del cubre, pequeñas estrías que casi siempre llevan, o algunas partículas de polvo; y si esto no hay, la aparición de los colores de Newton, como aconseja Siedentopf, aunque esto requiere más práctica; en este caso, la altura leída fué de dos micras, que

multiplicándola por 1,33 (relación entre el índice de refracción del electroaerosol y el aire), la altura real de las cámaras será 2,66 micras; siendo la superficie 256 micras cuadradas, tendremos para volumen iluminado $256 \times 2,66 = 680,9$ micras cúbicas, los valores medios encontrados en tres cuantos de 30 veces son 2,4 — 2,3 — 2,38, cuyo valor medio es 2,36; es decir, que en 630,9 micras cúbicas hay 2,36 micelas. Si para comprobar, calculamos las micelas que habría en este volumen, por el existente

en el de Zsigmondy, tendremos: $\frac{308}{1,08} = \frac{680,9}{X}$ de donde

$X = 2,38$, que concuerda perfectamente con 2,36, hallado directamente.

Para determinar la adsorción, tomamos en un tubo, T, 4 cc. de la disolución A, y añadimos 8 cc. de glicerina pura.

Tubo T. Empleamos el diafragma número 20 y por lo tanto, la superficie iluminada es 1.024 micras cuadradas. La altura leída es 5 micras; este valor es medio de 10 lecturas; aunque en nuestro caso, por tratarse de valores relativos, no es indispensable la corrección, la hacemos y multiplicamos por 1,47, que es el índice de refracción de la glicerina respecto al aire, siendo por lo tanto la altura real de las cámaras $5 \times 1,47 = 7,35$ micras. Para contar el número de micelas, como operamos con suspensiones en glicerina y por la gran viscosidad del medio, apenas si se percibe el movimiento browniano y por lo tanto se mueven muy poco sus micelas, nos vemos obligados a mover la platina del microscopio, con objeto de cambiar diversas veces el campo de visión; contamos 50 veces y hallamos su valor medio; esto lo repetimos 5 veces, siendo los valores encontrados 0,32, 0,33, 0,32, 0,35 y 0,33, cuyo valor medio es 0,33. El volumen iluminado es $1.024 \times 7,35 = 7.526,4$ micras cúbicas, en cuyo volumen hay 0,33 micelas, por lo tanto, en un centímetro cúbico $4,4 \times 10^7$.

Determinamos ahora el número de micelas existentes en la disolución B.

DISOLUCION B

Disolución B. Diafragma empleado, número 10. Superficie iluminada, 256 micras cuadradas. Altura real, 8,8 micras. Volumen iluminado, 2.252,8 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,6. Existentes en un centímetro cúbico, 71×10^7 . Hemos operado como anteriormente, pero por no repetir, de aquí en adelante suprimimos los valores medios, etc., etc.

Conocidos el número de micelas del tubo T, y de la disolución B, por cc., podemos realizar las experiencias de adsorción, para lo cual ponemos en

Tubo n.º 1 -	4 cc. disol. A. -	1 cc. disol. B. -	7 cc. glicerina
" n.º 2 -	" - 2 cc.	" - 6 cc.	" "
" n.º 3 -	" - 3 cc.	" - 5 cc.	" "
" n.º 4 -	" - 4 cc.	" - 4 cc.	" "
" n.º 5 -	" - 5 cc.	" - 3 cc.	" "
" n.º 6 -	" - 6 cc.	" - 2 cc.	" "
" n.º 7 -	" - 7 cc.	" - 1 cc.	" "

Nos bastaría ahora determinar el número de micelas existentes en cada uno de los tubos anteriores, por unidad de volumen, y habiendo determinado previamente el número de micelas en el tubo T y la disolución B, podríamos ahora calcular las que deberían existir por unidad de volumen en cada uno de los siete tubos anteriores, y contando el número existente en los mismos, por medio del ultramicroscopio, o coincidirían los números observados y los calculados, en cuyo caso no habría adsorción, o aquéllos serían menores que éstos y por diferencia tendríamos la adsorción habida; pero nos sugiere una duda; operando de la manera dicha contamos las micelas existentes en la disolución B, pero al hacer las experiencias de adsorción experimenta una dilución y no podemos asegurar si por esta causa variará o no el grado de dispersión.

Para probarlo, y en caso que varíe, medir esta variación, hacemos las siguientes experiencias: ponemos en un

Tubo n.º 10	- 1 cc. disolución B.	- 11 cc. glicerina
" n.º 11	- 2 cc. "	- 10 cc. "
" n.º 12	- 3 cc. "	- 9 cc. "
Tubo n.º 13	- 4 cc. disolución B.	- 8 cc. glicerina
" n.º 14	- 5 cc. "	- 7 cc. "
" n.º 15	- 6 cc. "	- 6 cc. "
" n.º 16	- 7 cc. "	- 5 cc. "

Determinando en éstos el número de micelas existentes en un cc. y calculando el que deben tener por el determinado en la disolución *B*, deduciremos si por la dilución experimental alguna variación su grado de dispersión.

Tubo núm. 10.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 8,8 micras. Volumen iluminado, 9.011,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 0,8. Existentes en un cc., $8,8 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 11.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 8,8 micras. Volumen iluminado, 9.011,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,2. Existentes en un cc., $13,3 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 12.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 8,8 micras. Volumen iluminado, 9.011,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,7. Existentes en un cc., $18,8 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 13.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 7,3 micras. Volumen iluminado, 7.475,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,8. Existentes en un cc., $24,7 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 14.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 10,3 micras. Volumen iluminado, 10.547,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 3,2. Existentes en un cc., $30,3 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 15.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 5,9 micras. Volumen iluminado, 6.041,6

micras cúbicas. Micelas contadas, 2,2. Existentes en un cc., $36,4 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 16.—Superficie iluminada, 256 micras cuadradas. Altura real, 10,3 micras. Volumen iluminado, 2.636,8 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,1. Existentes en un cc., $41,5 \cdot 10^7$.

Como hemos contado las micelas existentes en la disolución *B*, podemos calcular las que deben existir en cada una de las anteriores, y si las cotejamos con las encontradas veremos que no son concordantes; varía, pues, el grado de dispersión, y aunque de nuestras experiencias no puede deducirse una ley, vemos que a medida que aumenta la dilución aumenta también el grado de dispersión, y claro es que también esto queda restringido al caso particular de esta materia colorante, pues conocido es de todos que en los coloides metálicos se opera muchas veces aceptando la invariabilidad del grado de dispersión por dilución. En el siguiente cuadro podremos ver con claridad las diferencias entre el número de micelas calculado y el obtenido experimentalmente.

Disolución *B*.—Contiene en un cc. $71 \cdot 10^7$ micelas.

Número de micelas por centímetro cúbico

	CALCULADO	OBSERVADO
Tubo núm. 10	$5,9 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^7$
" " 11	$11,8 \cdot 10^7$	$13,3 \cdot 10^7$
" " 12	$17,7 \cdot 10^7$	$18,8 \cdot 10^7$
" " 13	$23,6 \cdot 10^7$	$24,7 \cdot 10^7$
" " 14	$29,5 \cdot 10^7$	$30,3 \cdot 10^7$
" " 15	$35,5 \cdot 10^7$	$36,4 \cdot 10^7$
" " 16	$41,4 \cdot 10^7$	$41,5 \cdot 10^7$

Basta contemplar este cuadro y se comprende que en los tubos en los cuales tratamos de medir la adsorción no podemos calcular el número de micelas, deducidas directamente de la disolución primitiva de benzopurpurina, sino que en cada uno de los tubos tendremos que tomar para su cálculo,

los números obtenidos experimentalmente en estos últimos; así, pues, en el tubo número uno de la pág. 44 tendremos un número de micelas igual a la suma de las que hay en el número T más las que hay en el tubo número 10, esto es, $13,2 \cdot 10^7$; de esta manera calcularemos las micelas existentes en todos los demás, y comparándolas con las que obtengamos experimentalmente, mediremos la adsorción.

Tubo núm. 1.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 7,3 micras. Volumen iluminado, 7.475,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 0,85. Existentes en un cc., $11,37 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 2.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 7,3 micras. Volumen iluminado, 7.475,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,1. Existentes en un cc., $14,7 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 3.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 5,9 micras. Volumen iluminado, 6.041,6 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,2. Existentes en un cc., $19,8 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 4.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 7,3 micras. Volumen iluminado, 7.475,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,89. Existentes en un cc., $25,2 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 5.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 4,4 micras. Volumen iluminado, 4.505,6 micras cúbicas. Micelas contadas, 2,24. Existentes en un cc., $30,6 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 6.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 5,9 micras. Volumen iluminado, 6.041,6 micras cúbicas. Micelas contadas, 2,24. Existentes en un cc., $37 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 7.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 5,1 micras. Volumen iluminado, 5.222,4 micras cúbicas. Micelas contadas, 2,22. Existentes en un cc., $42,5 \cdot 10^7$.

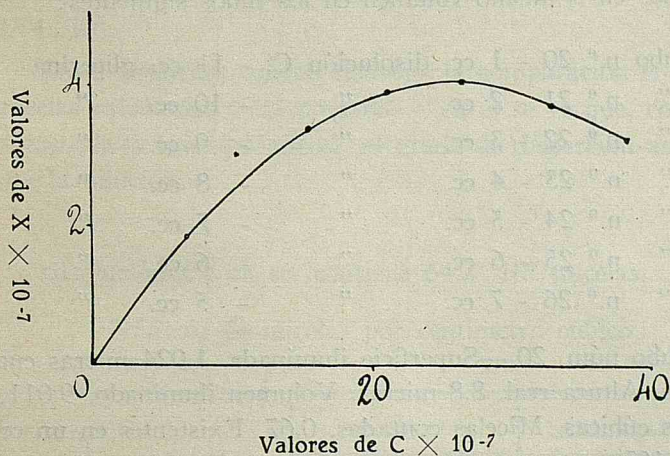
En el cuadro de la página siguiente tenemos, de la diferencia entre el calculado y el observado, deducido el número de micelas adsorbidas.

Número de micelas existentes en un centímetro cúbico

	Calculado	Observado	Micelas adsorbidas
Tubo n.º 1	$13,2 \cdot 10^7$	$11,37 \cdot 10^7$	$1,83 \cdot 10^7$
" " 2	$17,7 \cdot 10^7$	$14,7 \cdot 10^7$	$3, \cdot 10^7$
" " 3	$23,2 \cdot 10^7$	$19,8 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^7$
" " 4	$29,1 \cdot 10^7$	$25,2 \cdot 10^7$	$3,9 \cdot 10^7$
" " 5	$34,7 \cdot 10^7$	$30,6 \cdot 10^7$	$4,1 \cdot 10^7$
" " 6	$40,8 \cdot 10^7$	$37, \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^7$
" " 7	$45,9 \cdot 10^7$	$42,5 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^7$

La gráfica de la figura 9 representa la marcha del fenómeno; en ella hemos tomado como eje de abscisas los valores de concentración de la disolución de equilibrio expresados

Fig. 9.^a



en números de micelas por cc. y obtenidos restando del número de micelas que contenía la solución inicial el número de micelas adsorbido; y como eje de ordenadas el número de micelas adsorbido, ambos multiplicados por 10^{-7} .

He aquí expresados dichos valores.

Valores de $C \cdot 10^7$ 6,97 .. 10,3 .. 15,4 .. 20,8..26,2 .. 32,6..38,1

" de $X \cdot 10^7$ 1,83 .. 3 .. 3,4 .. 3,9 .. 4,1 .. 3,8 .. 3,4

La forma de la curva nos indica que pertenece al grupo de curvas llamadas anómalas de adsorción.

Las experiencias que hemos realizado con la benzopurpúrina la repetimos para el caso de la benzoazurina. Empezamos por ver las variaciones que el grado de dispersión experimenta por dilución, y para esto determinamos las micelas existentes en la primitiva disolución por cc., y como en el caso anterior, compararemos las que nos da el cálculo con las encontradas.

Disolución de benzoazurina, o sea disolución C.—Superficie iluminada, 256 micras cuadradas. Altura real, 7,3 micras. Volumen iluminado, 1.868,8 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,2. Existentes en un cc., 64,2 por 10^7 .

Conocido el número de micelas existentes en un cc. de disolución C, calcularemos los existentes en un cc. y los observados en el mismo volumen en los tubos siguientes:

Tubo n.º 20	- 1 cc. disolución C.	- 11 cc. glicerina
" n.º 21	- 2 cc.	" - 10 cc. "
" n.º 22	- 3 cc.	" - 9 cc. "
" n.º 23	- 4 cc.	" - 8 cc. "
" n.º 24	- 5 cc.	" - 7 cc. "
" n.º 25	- 6 cc.	" - 6 cc. "
" n.º 26	- 7 cc.	" - 5 cc. "

Tubo núm. 20.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 8,8 micras. Volumen iluminado, 9.011,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 0,67. Existentes en un cc., $7,43 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 21.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 7,3 micras. Volumen iluminado, 7.475,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 0,92. Existentes en un cc., $12,3 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 22.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 7,3 micras. Volumen iluminado, 7.475,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,3. Existentes en un cc., $17,3 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 23.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 8,8 micras. Volumen iluminado, 90.11,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 2. Existentes en un cc., $22,2 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 24.—Superficie iluminada, 1.024 micras cuadradas. Altura real, 5,9 micras. Volumen iluminado, 6.041,6 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,05. Existentes en un cc., $27,3 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 25.—Superficie iluminada, 256 micras cuadradas. Altura real, 8,8 micras. Volumen iluminado, 2.252,8 micras cúbicas. Micelas contadas, 0,73. Existentes en un cc., $32,4 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 26.—Superficie iluminada, 256 micras cuadradas. Altura real, 7,3 micras. Volumen iluminado, 1.868,8 micras cúbicas. Micelas contadas, 0,7. Existentes en un cc., $37,4 \cdot 10^7$.

En el siguiente cuadro tenemos la comparación entre las micelas calculadas y las contadas y en él se ve que, como en el caso de la benzopurpurina, el grado de dispersión aumenta con la dilución.

Disolución C; un cc. contiene $64,2 \cdot 10^7$ micelas.

Número de micelas por centímetro cúbico

	CALCULADO	OBSERVADO
Tubo núm. 20	$5,35 \cdot 10^7$	$7,43 \cdot 10^7$
" " 21	$10,7 \cdot 10^7$	$12,3 \cdot 10^7$
" " 22	$16,05 \cdot 10^7$	$17,3 \cdot 10^7$
" " 23	$21,4 \cdot 10^7$	$22,2 \cdot 10^7$
" " 24	$26,75 \cdot 10^7$	$27,3 \cdot 10^7$
" " 25	$32,1 \cdot 10^7$	$32,4 \cdot 10,7$
" " 26	$37,45 \cdot 10^7$	$37,4 \cdot 10^7$

Para medir la adsorción ponemos en los siguientes tubos :

Tubo n.º 30	- 4 cc. disol. A.	- 1 cc. disol. C.	- 7 cc. glicerina
" n.º 31	" - 2 cc.	" - 6 cc.	"
" n.º 32	" - 3 cc.	" - 5 cc.	"
" n.º 33	" - 4 cc.	" - 4 cc.	"
" n.º 34	" - 5 cc.	" - 3 cc.	"
" n.º 35	" - 6 cc.	" - 2 cc.	"
" n.º 36	" - 7 cc.	" - 1 cc.	"

Tubo núm. 30.—Superficie iluminada, 1024 micras cuadradas. Altura real, 8,8 micras. Volumen iluminado, 9011,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 0,89. Existentes en 1 cc., $9,87 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 31.—Superficie iluminada, 1024 micras cuadradas. Altura real, 7,3 micras. Volumen iluminado, 7475,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,03. Existentes en 1 cc., $13,8 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 32.—Superficie iluminada, 1024 micras cuadradas. Altura real, 7,3 micras. Volumen iluminado, 7475,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,35. Existentes en 1 cc., $18 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 33.—Superficie iluminada, 1024 micras cuadradas. Altura real, 7,3 micras. Volumen iluminado, 7475,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,68. Existentes en 1 cc., $22,4 \cdot 10^7$.

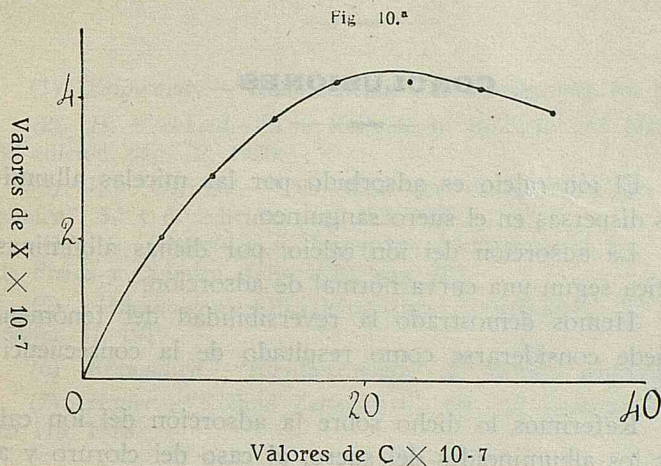
Tubo núm. 34.—Superficie iluminada, 1024 micras cuadradas. Altura real, 7,3 micras. Volumen iluminado, 7475,2 micras cúbicas. Micelas contadas, 2,06. Existentes en 1 cc., $27,5 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 35.—Superficie iluminada, 1024 micras cuadradas. Altura real, 5,9 micras. Volumen iluminado, 6041,6 micras cúbicas. Micelas contadas, 1,98. Existentes en 1 cc., $32,7 \cdot 10^7$.

Tubo núm. 36.—Superficie iluminada, 256 micras cuadradas. Altura real, 8,8 micras. Volumen iluminado, 2252

micras cúbicas. Micelas contadas, 0,85. Existentes en 1 cc., $38 \cdot 10^7$.

En el cuadro de la página siguiente damos la comparación entre el número de micelas calculado y el observado, y por diferencia entre ambos el número de micelas adsorbido.



La gráfica de la figura 10 nos da una idea de la marcha del fenómeno; como siempre, hemos tomado en eje de abscisas la concentración de equilibrio expresada en número de micelas por cc. y en eje de ordenadas el número de micelas adsorbido, y en ambos casos multiplicados por 10^{-7} .

Valores de C . 10^{-7} 5,47 9,4 13,6 18 23,1 28,3 33,6
 " de X . 10^{-7} 1,96 2,9 3,7 4,2 4,2 4,1 3,8

Número de micelas existentes en 1 cc.

	Calculado	Observado	Micelas adsorbidas
Tubo núm. 30	$11,83 \cdot 10^7$	$9,87 \cdot 10^7$	$1,96 \cdot 10^7$
" " 31	$16,7 \cdot 10^7$	$13,8 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^7$
" " 32	$21,7 \cdot 10^7$	$18 \cdot 10^7$	$3,7 \cdot 10^7$
" " 33	$26,6 \cdot 10^7$	$22,4 \cdot 10^7$	$4,2 \cdot 10^7$
" " 34	$31,7 \cdot 10^7$	$27,5 \cdot 10^7$	$4,2 \cdot 10^7$
" " 35	$36,8 \cdot 10^7$	$32,7 \cdot 10^7$	$4,1 \cdot 10^7$
" " 36	$41,8 \cdot 10^7$	$38 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^7$

Como se ve, también en este caso encontramos la misma forma para la curva que en el de la benzopurpurina; es, pues, también la curva que nos representa el fenómeno de adsorción en la benzoazurina, una curva de adsorción anómala.

De todo lo dicho, creemos poder deducir las siguientes

CONCLUSIONES

1.^a El ión calcio es adsorbido por las micelas albuminoideas dispersas en el suero sanguíneo.

2.^a La adsorción del ión calcio, por dichas albúminas, se verifica según una curva normal de adsorción.

3.^a Hemos demostrado la reversibilidad del fenómeno que puede considerarse como resultado de la consecuencia segunda.

4.^a Referimos lo dicho sobre la adsorción del ión calcio por los albuminoides del suero, al caso del cloruro y al del bicarbonato cálcico.

5.^a Las membranas de ultrafiltración utilizadas, no adsorben el ión calcio.

6.^a El método ultramicroscópico seguido para medir la adsorción, en el caso de que el adsorbente y el adsorbible se encuentran al estado coloide, lo consideramos como bueno y en especial para medir la adsorción entre límites que de otro modo no sería posible.

7.^a En los casos estudiados podemos afirmar que el grado de dispersión de los sistemas varía con la dilución.

8.^a La adsorción de la benzopurpurina y de la benzoazurina por el oxalato cálcico, se verifica según una curva anómala de adsorción.

Zaragoza, 4 de Abril de 1923.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) *Zsigmondy*.—“Kolloidchemie”, 2.^a edición, pág. 84, 1918.
- (2) *H. Bechhold*.—“Die Kolloide in Biologie und Medizin”, 3.^a edición, pág. 22, 1920.
- (3) *Wo. Ostwald*.—“Die Welt der vernachlässigten Dimensionen”, 5.^a y 6.^a edición, pág. 103, 1921.
- (4) *Wo. Ostwald* y *R. Izaguirre*.—“Anales de la Soc. española de Física y Química, Julio 1922, pág. 283.
- (5) *Abderhalden*.—“Physiologisches Practikum”, 2.^a edición, página 31, 1919.
- (6) *Freundlich*.—“Kapillarchemie” 2.^a edición, pág. 235, 1922.
- (7) *Haller*.—“Kolloid Zeitschrift”, vol. 22, cuaderno 4.^o, página 113, 1918.



Coloides electrolíticos

Estudio de los electrohidrosoles de plata

POR EL

DR. D. JESÚS CAMÓN CANO

Concepto de estado coloide



EN la sistemática de Ostwald, que clasifica los sistemas dispersos, quedan caracterizados los coloidales por tener las partículas de la fase dispersa un diámetro comprendido entre $0'1 \mu$ y 1μ . Independientemente del estado físico del medio de dispersión y del cuerpo disperso, los sistemas coloidales se sitúan por su grado de dispersión entre los solutoides y las suspensiones, sin que haya solución de continuidad entre unos y otros sistemas.

Esta definición da clara idea de la constitución física de los coloides, idea que debe completarse para llegar a un concepto más preciso del estado coloidal.

Las micelas dispersas, en continuo movimiento browniano, conservan su individualidad merced a la carga eléctrica que poseen; su característica es la inestabilidad de los complejos que constituyen la fase dispersa, que se refleja en la facilidad con que los coloides sufren variaciones en sus propiedades: viscosidad, tensión superficial, carga eléctrica, poder catalítico, etc. La constitución química de la micela tiene una gran importancia en las propiedades del sistema coloidal.

Coloides metálicos: su preparación

En el estudio que realizamos tienen particular interés los sistemas coloidales, en que la fase dispersa es un metal y el agua el medio de dispersión: los coloides metálicos.

Para preparar estos sistemas hay procedimientos químicos diversos, como los conocidos con el nombre de "métodos de condensación" (reducción de disoluciones salinas muy diluídas) y las reacciones fotoquímicas utilizadas en algunos casos. Estos métodos tienen el inconveniente de exigir una ulterior purificación (diálisis) para eliminar los reactivos en exceso, que quedan disueltos en el medio de dispersión después de la reacción que origina el coloide. Si el coloide metálico se prepara por pulverización eléctrica, este inconveniente queda suprimido.

Entre los procedimientos de pulverización eléctrica, el primero y más conocido es el *método de Bredig* (1) (Bibliografía), que en síntesis, se reduce a hacer saltar el arco en el seno del líquido medio de dispersión, utilizando como electrodos dos hilos del metal que se quiere pulverizar.

Una modificación de éste es el de Svedberg (2), que en vez de corriente continua utiliza la descarga producida por un carrito de Ruhmkorff y a veces interpone entre los electrodos láminas delgadas o partículas del metal. Este método tiene útil aplicación en los disolventes orgánicos (etanol, cloroformo, benceno, etc.), en los cuales no puede emplearse el método de Bredig (3).

Svedberg (4) también ha preparado coloides metálicos pulverizando en tubos de cuarzo y atmósfera inerte y poniendo luego en suspensión el polvo metálico.

También recientemente, R. Fürt (5) y A. Kuhn y H. Pirsch (6) han preparado coloides haciendo la pulverización fuera del líquido y recogiendo el polvo metálico producido por la chispa, que después disuelven en el medio de dispersión. Pero según W. Pauli y F. Perlak (7), los soles metálicos así preparados son muy poco estables.

Para la preparación de electrohidrosoles de metales no-

bles se emplea casi siempre el método de Bredig. Pero en este método el arco eléctrico continuo, establecido entre las puntas de los electrodos, tiene el inconveniente de dar lugar en ellos a una calefacción excesiva, que origina la separación de partículas más gruesas, quedando el coloide mezclado con una suspensión grosera de dichas partículas que actúan como gérmenes de coagulación, y si no se emplean pequeños factores de corriente, algunas de ellas se depositan ya inmediatamente en el fondo del vaso en forma de gránulos esféricos. También en algún caso las puntas de los electrodos llegan a fundir y se sueldan.

Este inconveniente se evita fácilmente, substituyendo el arco continuo por una serie de chispas que se obtienen alejando y acercando los hilos, siendo interesante que la serie de chispas sea lo más rápida posible, pues ello influye, según ha demostrado el Dr. Rocasolano, en las propiedades del electrosol (8).

En este sentido constituye un notable progreso en la técnica de la preparación de electrosoles, el Electrodispensor Llanas (9), en el cual el movimiento vibratorio del portaelectrodo móvil, se produce automáticamente por medio de un pequeño electroimán. Para la preparación de los electrohidrosoles hemos utilizado siempre este electrodispensor.

Electrosoles de plata

En la preparación de electrohidrosoles de plata, nos llamó la atención el hecho de que aun operando con un aparato tan perfectamente mecánico como el Electrodispensor Llanas y en igualdad de condiciones: la misma agua bidestilada pura, los mismos hilos, iguales factores de corriente y llegando a concentraciones análogas; se obtienen a veces coloides de aspecto, color y propiedades diferentes.

Esta es la primera anomalía que aparece al obtener electrosoles de plata. "Es imposible obtener dos hidrosoles de plata exactamente semejantes", dice G. Rebière (10).

Las causas de esta dificultad no han podido ser halladas

hasta ahora, a pesar de ser su solución de tanto interés en todas las aplicaciones de los electrosoles de plata.

Constitución de la micela de plata

Para llegar a establecer la constitución de la micela de plata, se han realizado trabajos por muy diversos procedimientos.

El Dr. Armisén (11) recoge los gases desprendidos durante la pulverización al preparar un electrosol de plata, y de su estudio deduce que la micela de plata adsorbe oxígeno en la proporción aproximada de un sesquióxido, $Ag_2 O_3$. El estudio del transporte eléctrico le hace suponer además que no todas las micelas quedan de igual constitución: unas están constituidas exclusivamente por plata y otras por un compuesto de adsorción oxigenado.

El Dr. Piñerúa (12) relaciona el color del electrosol con la constitución química de la micela, y halla que el electrosol de plata rojo está constituido por un peróxido poco estable, mientras que el de color verde-grisáceo lo supone constituido por plata metálica.

Considerando el método Bredig como una síntesis eléctrica de micelas, G. Rebière (13) supone que en el interior del arco eléctrico se llega a la pulverización atómica del metal, y que una parte de éste da lugar a la formación de óxido de plata que se disuelve, mientras que otra parte forma partículas ultramicroscópicas que luego adsorben el óxido de plata.

W. Pauli y F. Perlak (14) aplican la teoría expuesta anteriormente por el primero (15) a los electrosoles de plata. Suponen que por pulverización termomecánica se origina una dispersión de partículas, en cuya superficie se forman los complejos ionógenos que dan la carga eléctrica a estas partículas y cuya formación es necesaria para la estabilidad del coloide. Estos complejos tienen su origen en la formación de peróxido por una electrolisis simultánea, favorecida en las puntas de los electrodos, donde la densidad de corriente es

mayor. Suponen que la unión no es una sencilla adsorción de iones negativos por las partículas; lo cual no podría producir una ligadura heteropolar (complejo de Werner), sino una reacción química de esas partículas con el producto de la electrolisis.

Preparación de electrargoles

Para preparar los electrargoles hemos utilizado siempre agua recientemente bidestilada, con permanganato en matraz de vidrio Jena y con refrigerante de estaño o vidrio Jena.

Hemos empleado los vasos de vidrio Jena cuidadosamente limpios con mezcla crómica caliente, agua destilada y corriente de vapor de agua.

Como electrodos, dos hilos de plata purísima de un mm. de diámetro que hemos cortado, de modo que quede uno más largo que el otro, para distinguirlos fácilmente. Antes de la pulverización pesamos cada uno de los hilos, teniendo cuidado de anotar cuál sirve en la pulverización de electrodo positivo y negativo.

Después de preparado el electrargol, los pesos de los hilos, una vez secos, nos dicen la cantidad de plata perdida por cada uno de ellos y dan una idea, generalmente muy aproximada, de la concentración del coloide obtenido.

De este modo hemos preparado una serie de electrosoles de plata de distintas concentraciones, operando con diversos factores de corriente. En el siguiente cuadro van anotados los resultados obtenidos en algunos de ellos:

Elec- trargol	Ampe- rios	Voltios	Tiempo en minutos	PÉRDIDAS DE PESO	
				Electrodo positivo	Electrodo negativo
I	11	108	3	0,0004 grs.	0,0176 grs.
II	6	110	7	0,0045 "	0,0127 "
III	3	106	20	0,0043 "	0,0016 "
IV	2	110	45	0,0279 "	0,0010 "

Hemos observado que si el tiempo de pulverización no es muy corto, los hilos quedan cubiertos de una capa de óxido en la parte que ha estado dentro del agua, capa que desaparece muy fácilmente, calentándolos unos momentos al rojo sombra en la llama de un mechero Bunsen; por ello, después de preparar cada electrosol, sometemos los hilos a esta calefacción, sostenidos con unas pinzas de puntas de platino. Así quedan los electrodos perfectamente secos, y los pesamos después una vez fríos.

Pero además, después de varias pulverizaciones con los mismos hilos, las puntas entre las cuales han saltado las chispas toman una estructura esponjosa, y como ello pudiera ser causa de irregularidades en ulteriores pulverizaciones, es conveniente calentar más estas puntas, hasta principio de fusión. Por esto es preferible que los hilos no sean muy finos para poderlos calentar con menos riesgo de que se fundan y se partan; además de que así tienen mayor rigidez, cosa muy conveniente, dado el modo de funcionar del electrodispensor.

Respecto a las pérdidas de peso de los electrodos, comparando las de todos los electrargoles de la serie, llegamos a las siguientes deducciones:

1.^a Operando con grandes intensidades de corriente (5 a 12 amperios), la pulverización es muy rápida y es mayor la pérdida del electrodo negativo que la del positivo (Electrargoles I y II).

2.^a Con pequeñas intensidades (menos de 3,5 amperios) sucede lo contrario, es mayor la pérdida del electrodo positivo que la del negativo (Electrargoles III y IV).

Hechos análogos habían sido ya observados por los Doctores Rius y Llanas (16) sin haber encontrado una explicación satisfactoria para esta anomalía de que las micelas del electrosol de plata se formen principalmente a expensas de un electrodo o del otro según sea la intensidad de la corriente de pulverización.

Preparando electrosoles de plata con la misma pequeña intensidad e igual voltaje, pero de concentraciones crecientes, en iguales volúmenes de agua bidestilada pura, hemos comprobado que la diferencia entre las dos pérdidas de peso co-

rrespondientes de los electrodos, va aumentando a medida que concentramos el coloide; tanto, que cuando para llegar a mayores concentraciones hemos pulverizado durante mucho tiempo (60 a 70 minutos), la pérdida de peso del hilo negativo ha sido casi nula y en algún caso se ha observado un pequeñísimo aumento.

También hemos observado que en la preparación de electrargoles muy concentrados, especialmente operando con intensidades pequeñas, llega un momento en que sobre el electrodo negativo se forman coágulos de aspecto esponjoso que, a causa de la agitación producida por el electrodo móvil, llegan a desprenderse y se depositan en el fondo del vaso; si no se tiene cuidado de interrumpir la pulverización para caldear el electrodo negativo en la llama del Bunsen, antes de que estos coágulos se hagan grandes y no puedan resistir adheridos al hilo la agitación del líquido. Es decir: llegamos aparentemente a una franca coagulación del coloide por electrolisis.

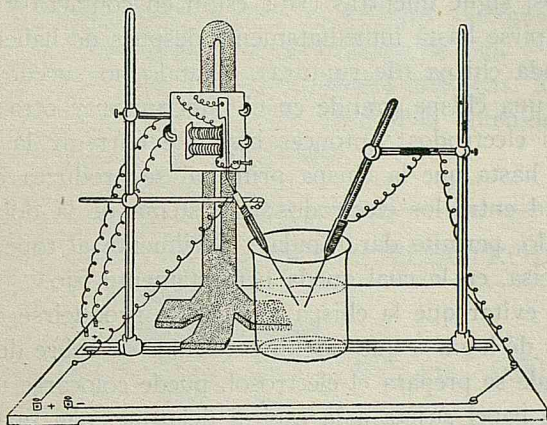
Suponemos que este agente de coagulación actúa durante los intervalos de tiempo entre dos chispas consecutivas, y así efectivamente lo comprobamos ampliando estos intervalos; para lo cual nos basta disminuir la velocidad de las oscilaciones del electrodo móvil, reduciendo la intensidad de la corriente del electroimán; así la coagulación se hace mucho más sensible.

Empleando, pues, corriente continua, el coloide obtenido al saltar cada chispa se halla sometido inmediatamente después a un agente de coagulación: la electrolisis que actúa en los intervalos de tiempo entre dos chispas consecutivas.

Hemos querido eliminar este proceso de coagulación; esto podremos conseguirlo interrumpiendo la corriente inmediatamente después de haber saltado cada chispa. Para ello, en el Electrodispensor Llanas nos bastará colocar un interruptor de tope frente al portaelectrodo móvil, utilizando el movimiento producido por el electroimán.

Describimos a continuación "Electrodispensor de corriente interrumpida", que definitivamente hemos utilizado, después de las sucesivas modificaciones que en él hemos ido introduciendo para conseguir su funcionamiento más perfecto.

Como se ve en la figura 1.^a, en el Electrodispersor Llanas disponemos el interruptor de tope del siguiente modo: Doblamos en ángulo recto a unos 4 cm. de uno de sus extremos una varilla de vidrio de 1 cm. de diámetro y de 15 a 20 cm. de longitud. La rama larga de la varilla así doblada va sujeta a la barra de soporte del electroimán por medio de una doble

Fig. 1.^a

pinza de tornillo, que permite dar toda clase de posiciones a la rama corta de la varilla. En ésta hemos arrollado en espiral un hilo de cobre de un milímetro de grueso, sacando las dos últimas espiras y disponiéndolas en dirección perpendicular; sobre ellas ha de golpear el contratope, que así encuentra en estas espiras de tope una reacción de "muelle" y a consecuencia de ésta los contactos, y por lo tanto, los pasos de corriente por este interruptor, no son instantáneos, aunque sí suficientemente cortos. Detalle muy importante, porque si los contactos son demasiado cortos, la chispa principal se produce en el interruptor y no entre los electrodos.

El contratope es otra espiral de hilo de cobre igual, que disponemos alrededor de la pieza de ebonita del portaelectrodo móvil, de modo que la espira inferior haga contacto con la parte metálica de éste. El conductor de cobre que antes llevaba la corriente al portaelectrodo móvil, lo unimos ahora a una espira del tope.

La doble pinza que sostiene la varilla de vidrio del tope permite graduar la posición de éste, de modo que los contactos del interruptor se produzcan a la vez que los de los electrodos, cuando el electroimán entra en acción. El contacto en el interruptor ha de establecerse en cada oscilación inmediatamente antes de producirse la primera chispa entre los electrodos, sigue mientras éstos están en contacto y no debe interrumpirse hasta inmediatamente después de haber saltado la segunda chispa (de ruptura). Cuando no sucede esto, se produce una chispa grande en el interruptor y otra pequeña entre los electrodos; entonces hay que corregir la posición del tope hasta que la chispa principal se produzca con toda intensidad entre los electrodos; el sistema de la doble pinza de tornillo, permite dar rápida y fácilmente al tope la posición precisa, en la cual queda perfectamente fijo.

Para evitar que la chispa que puede producirse en el interruptor dé lugar a que caigan partículas de cobre dentro del vaso donde se prepara el electrosol, puede colocarse una pantallita de papel sujeta a la espiral del tope, con una ranura para el paso del vástago del portaelectrodo móvil; pero esto no es necesario, pues teniendo cuidado de graduar bien la posición del tope, la chispa que se produce en el interruptor es muy pequeña.

Conviene que las vibraciones del electroimán no den lugar a oscilaciones que varían la distancia entre los electrodos, lo cual alterará el sincronismo de sus contactos con los del interruptor. Con este fin, no teniendo el sistema de barras de soporte del electrodispensor la suficiente resistencia para mantener completamente fijo el electroimán, como ahora se necesita, lo sujetamos a un pesado soporte de refrigerante.

Utilizando este electrodispensor preparamos un electrosol de plata en 100 cc. de agua bidestilada pura; habiendo pesado previamente los electrodos y con pequeña intensidad de corriente. Después de unos veinte minutos de pulverización, el peso de los electrodos, una vez caldeados a la llama del Bunsen y fríos, da para cada uno de ellos las siguientes pérdidas:

Electrodo positivo = 0,0006 grs.	} Concentración = 0,0019 %
” negativo = 0,0013 grs.	

Empleando, pues, corriente interrumpida, aun con pequeñas intensidades, es más intensa la pulverización del electrodo negativo.

Comprobamos esto preparando dos series de electrargoles, con la misma agua bidestilada, 100 cc. en todos, y los mismos hilos; una de ellas con corriente continua y la otra con corriente interrumpida, con los mismos factores de corriente en los electrosoles correspondientes de una y otra serie y llegando en éstos a concentraciones análogas. En el siguiente cuadro van anotados los resultados obtenidos para las pérdidas de peso de los electrodos.

PÉRDIDAS DE PESO DE LOS ELECTRODOS

Electrargoles con corriente continua			
Electrodo positivo.	0,0023 grs.	0,0025 grs.	0,0019 grs.
Id. negativo.	-0,0016 grs.	0,0003 grs.	0,0016 grs.
Concentración	0,0039 %	0,0028 %	0,0035 %
Electrargoles con corriente interrumpida			
Electrodo positivo..	0,0009 grs.	0,0008 grs.	0,0007 grs.
Id. negativo.	0,0023 grs.	0,0019 grs.	0,0026 grs.
Concentración	0,0031 %	0,0027 %	0,0033 %

Preparando los electrosoles de plata con corriente interrumpida, ya no se observa la formación de coágulos en el electrodo negativo, lo cual constituye una confirmación de nuestra hipótesis. Pero, además, del examen de los resultados obtenidos parece deducirse que la electrolisis no sólo produce la formación de depósito en el electrodo negativo, que compensa la pérdida de plata debida a la pulverización, sino que al mismo tiempo *esta electrolisis produce una disgregación o disolución de electrodo positivo.*

Electrodispersor de tres electrodos

Con objeto de comprobar esto, preparamos varios electrargoles con el electrodispersor de corriente interrumpida, disponiendo dentro del agua un tercer hilo de plata (Electrodo III) unido a una espira del tope del interruptor, de modo que tendrá corriente continua. En la figura 2.^a está esquemáticamente representada la disposición de este "Electrodispersor de tres electrodos". Este Electrodo III, que no interviene

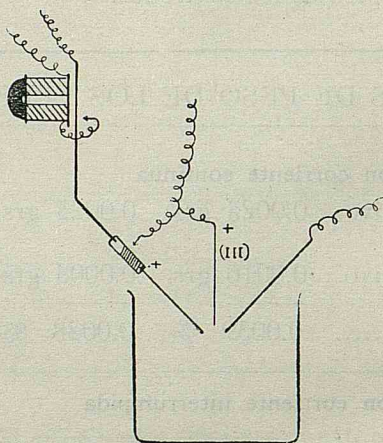


Fig. 2.^a

en la pulverización, deberá variar de peso a consecuencia de la electrolisis que tendrá lugar entre él y el electrodo fijo de pulverización. Debe aumentar de peso el Electrodo III cuando sea de signo negativo y, por el contrario, debe disminuir cuando sea positivo. Así sucede en efecto.

Con todas las precauciones y detalles repetidamente dichos, respecto al agua, peso de los electrodos, etc., preparamos un electrosol empleando este Electrodispersor con tres electrodos; dispuesto de modo que el electrodo de pulverización de corriente interrumpida (electrodo móvil) y el Electrodo III tengan signo negativo. Los factores de corriente son: 3 amp. y 110 volt. Después de quince minutos de pulverización da-

mos por terminada la preparación del coloide, y calentados los electrodos al rojo, se pesan después de fríos. Obtenemos los siguientes resultados:

ELECTRODOS DE PULVERIZACIÓN

Positivo = 0,0015 grs. de pérdida de peso

Negativo = 0,0013 grs. de pérdida de peso

Total = 0,0028 grs. de pérdida de peso

Electrodo III (negativo) = 0,0004 grs. de *aumento* de peso.

El peso de la plata dispersa es, pues, 0,0024 grs.

Del mismo modo preparamos otro electrosol cambiando los signos de los electrodos con iguales factores de corriente y procurando llegar a una concentración análoga pulverizando durante el mismo tiempo.

Los resultados obtenidos ahora son:

ELECTRODOS DE PULVERIZACIÓN

Positivo = 0,0003 grs. de pérdida de peso

Negativo = 0,0014 grs. de pérdida de peso

Total = 0,0017 grs. de pérdida de peso

Electrodo III (positivo) = 0,0008 grs. de *pérdida* de peso.

El peso de la plata dispersa ha sido, pues, ahora, 0,0025 gramos.

Ha quedado, pues, comprobado también el fenómeno de disgregación o disolución del electrodo positivo por electrolisis.

Es lógico pensar, que en la pulverización ordinaria esta disolución vendrá en todo caso favorecida por la menor distancia entre los electrodos y por la agitación a que estará sometido el electrodo positivo cuando se coloque en el portaelectrodo móvil; suponiendo que estos factores ejerzan alguna influencia sensible. Y con objeto de reproducir en condiciones

lo más análogas posible, en este electrodispersor de tres electrodos, el proceso de electrolisis que tiene lugar en la pulverización ordinaria con dos electrodos, repetimos la última experiencia (Electrodo III de signo positivo) sujetando ahora este electrodo por medio de un hilo de seda, al portaelectrodo móvil que sostiene el positivo de pulverización, o sea realizamos una electrodispersión con el Electrodo III también móvil. Previamente hemos cubierto el portaelectrodo móvil con un tubito de caucho para mantener eléctricamente aislados los dos electrodos positivos que ahora sostiene: el de pulverización de corriente interrumpida y el Electrodo III de electrolisis de corriente continua.

A causa del mayor peso que ahora sostiene el portaelectrodo móvil las vibraciones de éste son más lentas e irregulares, y la interrupción de la corriente no funciona tan perfectamente. Después de unos veinte minutos de pulverización, los pesos de los electrodos secos nos dan el siguiente resultado:

ELECTRODOS DE PULVERIZACIÓN

Positivo = 0,0006 grs. de pérdida de peso

Negativo = 0,0007 grs. de pérdida de peso

Total = 0,0013 grs. de pérdida de peso

Electrodo III móvil (positivo) = 0,0013 gr. de *pérdida de peso*

El peso de la plata dispersa es, pues, 0,0026 grs.

El resultado de esta experiencia confirma, como se ve, nuestra suposición.

La comparación de las variaciones de peso del Electrodo III en las tres experiencias citadas, en las cuales, habiéndose llegado a electrosoles de concentración análoga, pues operábamos sobre volúmenes iguales de agua bidestilada, hemos obtenido cuando el Electrodo III era de signo positivo, una pérdida de peso en él mucho mayor que su aumento de peso cuando ha sido de signo negativo; parece indicar que por electrolisis en cada electrosol pierde el electrodo positivo más plata que la gana el electrodo negativo.

Para comprobarlo sometemos un electrargol a la electrolisis con electrodos de plata; para ello disponemos el Electrodispersor Llanas, como para realizar una pulverización ordinaria, siendo positivo el portaelectrodo móvil. Una vez sumergidos los hilos en un electrargol anteriormente preparado, colocamos el portaelectrodo fijo de modo que no llegando a tocarse los hilos no pueda saltar la chispa; durante la electrolisis mantenemos en agitación el electrodo móvil. A los tres minutos ya se observa sobre el electrodo negativo, fijo, la formación de un coágulo que amenaza desprenderse, por lo cual suspendemos la operación; y el peso de los electrodos después de caldeados y fríos nos da el siguiente resultado:

Electrodo positivo = 0,0005 grs. de pérdida de peso

Electrodo negativo = 0,0002 grs. de aumento de peso

Al reanudar la electrolisis, con objeto de poderla mantener más tiempo, alejamos más los electrodos, y cuando el depósito formado de nuevo sobre el electrodo negativo es bastante grande, damos por terminada la experiencia. El peso de los electrodos una vez caldeados y fríos da ahora el siguiente resultado:

Electrodo positivo = 0,0014 grs. de pérdida de peso

Electrodo negativo = 0,0001 grs. de aumento de peso

En total las variaciones de peso de los electrodos han sido durante la experiencia las siguientes:

Pérdida de peso del Electrodo positivo = 0,0019 grs.

Aumento de peso del Electrodo negativo = 0,0003 grs.

Peso de la plata que queda dispersa = 0,0016 grs.

La electrolisis con electrodos de plata, de un electrargol, da lugar a un aumento de su concentración, según se ha visto en la experiencia precedente.

Electrodispersos de 4 electrodos

El resultado de la experiencia anterior nos hace suponer que *en la preparación de electrargoles, con corriente continua, en el Electrodispersos Llanas, parte de la plata dispersa ha sido originada por electrolisis.*

Con objeto de comprobar esto, separamos en una electrodispersión los dos fenómenos, de pulverización y electrolisis, de modo que se realicen entre electrodos distintos, al preparar un electrargol. Disponemos cuatro electrodos (hilos de plata), dos fijos de corriente continua, entre los cuales se realizará la electrolisis, y otros dos de corriente interrumpida, entre los cuales tiene lugar únicamente la pulverización. Para conseguir esto es necesario tener en el electrodo fijo de pulverización interrupciones de corriente simultáneas con las del

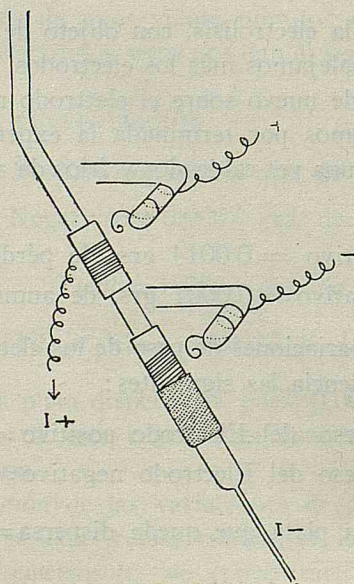
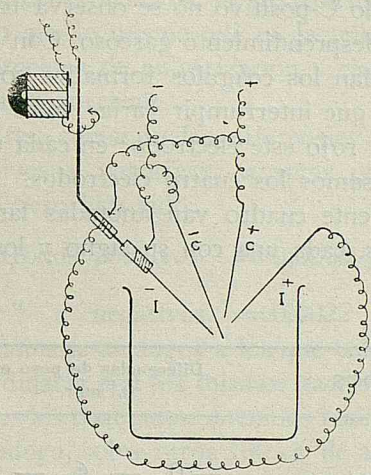


Fig. 3.^a

móvil. Hemos conseguido obtenerlas así siguiendo un procedimiento análogo: un segundo interruptor de tope igual al ya descrito, y que por medio de otra doble pinza de tornillo, sujetamos a la misma barra-soporte del electroimán encima del interruptor anterior (figura 3.^a).

El contratope es también análogo: en el vástago metálico que sostiene el portaelectrodo móvil, y encima de la pieza aislante de ebonita, hemos colocado otra igual de corcho, que sirve de núcleo a la espiral de alambre de cobre. Una espira de este contratope va unida por medio de un fino conductor de cobre a la borna del portaelectrodo fijo de pulverización. Esta disposición queda representada esquemáticamente en la figura 4.^a

Fig. 4.^a

Las bornas del cuadro de corriente continua se unen a las espirales de tope de ambos interruptores; de ellas parten también otros conductores, en cuyos extremos se disponen los dos electrodos de plata de corriente continua entre los cuales tendrá lugar la electrolisis.

Preparamos un electrosol con este "Electrodispersador de cuatro electrodos". En un vaso de vidrio Jena perfectamente limpio ponemos 100 cc. de agua bidestilada; pesamos cada uno de los cuatro hilos de plata, teniendo cuidado de anotar con su peso, el portaelectrodo en el cual lo vamos a colocar; para mayor sencillez llamamos electrodos I (interrumpida) a los de pulverización y electrodos C (continua) a los de electrolisis. Procuramos que los cuatro hilos se sumerjan igualmente dentro del agua y disponemos los electrodos C en pla-

no perpendicular al de los electrodos I; la distancia entre los electrodos C procuramos sea análoga a la que hay entre los I.

Una vez bien graduadas las posiciones de los topes de ambos interruptores comenzamos la electrodispersión con 110 volt. y 2,5 amp. como factores de corriente.

A los pocos momentos ya puede observarse que sobre el electrodo C-negativo se va formando un depósito negro; al mismo tiempo se nota desprendimiento de burbujas gaseosas; sobre el electrodo C-positivo no se observa formación de depósito, pero sí desprendimiento gaseoso. Con objeto de evitar que se desprendan los coágulos formados sobre el electrodo C-negativo hay que interrumpir varias veces la pulverización para calentar al rojo este electrodo; en cada una de estas interrupciones pesamos los cuatro electrodos.

En el siguiente cuadro van anotadas las diferencias de peso observadas, cada una con su signo y los resultados obtenidos:

ELECTRODOS	Diferencias de peso en 0,1 mgr.			Totales Plata dispersa
I - positivo.....	— 0	— 6	— 2	0,0008 grs.
I - negativo.....	— 4	— 10	— 13	0,0027 grs.
Plata de pulverización	4	16	15	0,0035 grs.
C - positivo	— 10	— 19	— 16	0,0045 grs.
C - negativo	+ 2	+ 2	+ 1	— 0,0005 grs.
Plata de electrolisis	8	17	15	0,0040 grs.

La concentración del electrosol obtenido es, pues, 0,0075 gramos de plata por 100 cc.

Del examen de estos resultados se deduce, que en el caso actual próximamente la mitad de la plata dispersa ha sido obtenida por electrolisis.

Como causas de error al referir esta deducción a una pulverización ordinaria, tenemos únicamente la distancia entre los hilos. Error que, como ya hemos dicho, hemos procurado reducir todo lo posible, disponiendo los hilos C a una distancia análoga a la que hay entre los hilos I. La electrolisis, lo mismo en una pulverización ordinaria que en esta electrodispersión con cuatro electrodos, la suponemos discontinua; en el caso actual, cuando salten las chispas entre los hilos I, tampoco debe realizarse la electrolisis entre los electrodos C, puesto que lo mismo que en la pulverización ordinaria, los dos procesos de pulverización y electrolisis se realizan con la misma corriente.

Por otra parte, sumando las diferencias de peso de los electrodos positivos y negativos, tenemos que las respectivas pérdidas de peso han sido:

Electrodos positivos = 0,0053 grs.

” negativos = 0,0022 ”

números perfectamente análogos a los que tendríamos en una pulverización ordinaria con los mismos factores de corriente.

Comprobamos los resultados obtenidos realizando otra electrodispersión análoga, sobre otros 100 cc. de agua bidestilada, con 114 volt. y 2,5 amp. y tomando iguales precauciones respecto a la disposición de los cuatro electrodos.

Durante ella se observan fenómenos análogos a los descritos; en el siguiente cuadro van anotados los resultados obtenidos, con los tiempos que han durado las electrodispersiones parciales. Las diferencias de peso van anotadas con su signo correspondiente.

La concentración del electrosol obtenido es análoga a la del anterior: 0,0076 grs. de plata por 100 cc.

ELECTRODOS	DIFERENCIAS DE PESO en 0,1 mgr.					TOTALES
						Plata dispersa
.....Tiempos:	15	8	8	8	7	45 minutos
I - positivo.....	- 3	- 2	- 1	- 0	- 2	0,0008 grs.
I - negativo.....	- 9	- 6	- 7	- 3	- 4	0,0029 »
Plata de pulveri- zación.....	12	8	8	3	6	0,0037 grs.
C - positivo.....	- 6	- 9	-11	- 8	-12	0,0046 grs.
C - negativo.....	+ 1	+ 0	+ 3	+ 1	+ 2	-0,0007 »
Plata de electro- lisis	5	9	8	7	10	0,0039 grs.

Como se ve, los resultados son concordantes con los de la primera experiencia. Sumando también ahora las diferencias de peso de los electrodos positivos y negativos, tenemos que las respectivas pérdidas de peso han sido:

Electrodos positivos = 0,0054 grs.

Electrodos negativos = 0,0022 grs.

números también análogos a los que obtendríamos en una pulverización ordinaria con los mismos factores de corriente.

Consecuencias

De la serie de experiencias anteriormente expuestas deducimos que en la obtención de electrargoles Bredig por el método de chispas sucesivas la plata dispersa tiene dos orígenes:

1.º La pulverización de los electrodos, principalmente del negativo, por acción de la chispa.

2.º La disgregación del electrodo positivo por electrolisis.

Cada uno de estos dos procesos interviene en mayor o menor proporción según sean los factores de corriente, y el

tiempo empleado en la preparación del coloide, que naturalmente depende de la frecuencia de las chispas y de la concentración que deseamos obtener.

Al preparar electrosoles con grandes intensidades, siendo la pulverización muy rápida, llegamos en muy pocos minutos a la concentración deseada; el proceso de la electrolisis en este tiempo no es sensiblemente apreciable, y las micelas de plata han sido formadas casi exclusivamente a expensas del electrodo negativo.

Cuando empleamos intensidades pequeñas, si el electrosol no ha de ser muy diluído, actuando el proceso de la electrolisis durante más tiempo, su influencia es ya sensible. El electrodo positivo se va disgregando y simultáneamente se va depositando plata sobre el electrodo negativo, que va compensando la pérdida sufrida por la pulverización. La plata procedente de la disgregación del electrodo positivo queda en su mayor parte dispersa en el líquido.

Hemos preparado electrosoles de plata con el electrodipositor de corriente interrumpida, con el cual eliminamos el proceso de electrolisis y hemos observado que, preparados así, en agua pura, todos presentan aspecto análogo: quedan de color verde grisáceo; entonces la variedad de aspectos, color, etc., que presentan los electrosoles preparados por el procedimiento ordinario, habrá que referirla a la influencia de la dispersión electrolítica.

Coloides electrolíticos

Hemos visto que en la preparación de electrargoles por el método Bredig (chispas sucesivas), además del coloide producido por la pulverización termomecánica de los electrodos, se obtiene simultáneamente por electrolisis otra dispersión coloidal, y ahora orientamos nuestro trabajo hacia el estudio detallado de la formación de esta dispersión electrolítica.

Para ello, en el procedimiento ordinario de preparar electrosoles con el Electrodispersor Llanas, nos bastará evitar que salten chispas entre los electrodos, lo cual equivale a realizar la electrolisis de agua bidestilada entre electrodos de plata.

Así, a los pocos momentos de lanzar la corriente de 110 voltios, ya se observa en el electrodo negativo la formación de burbujas, y estando inmóviles ambos electrodos se ve muy bien cómo va aumentando la intensidad de la electrolisis; sobre el electrodo negativo aparece un depósito negro que da lugar a ramificaciones negras que se van alargando, orientándose hacia el anodo con movimientos oscilatorios; si interrumpimos la corriente cesan inmediatamente esas oscilaciones y ya no se orientan las ramificaciones hacia el anodo, sino que caen, quedando suspendidas del electrodo, hacia el fondo del vaso. Al reanudar la corriente, inmediatamente vuelven a orientarse las ramificaciones, y toman otra vez el movimiento oscilatorio característico.

Cuando por medio del electroimán, ponemos en movimiento el electrodo positivo (que en esta experiencia hemos colocado en el portaelectrodo móvil), a causa de la agitación que se produce en el líquido, estos coágulos arborescentes se desprenden en seguida del electrodo negativo, y se observa que su formación es más lenta; en cambio, después de cierto tiempo es fácil observar la formación de nubes partiendo de este elec-

trodo, que se esparcen por el líquido sin colorearlo; cuando la electrolisis se prolonga bastante tiempo, queda el líquido de aspecto opalino; aspecto que desaparece después de unas horas, quedando el líquido incoloro y transparente, pero se le ve ópticamente lleno cuando se le ilumina con un rayo de luz intensa.

El agua bidestilada que empleamos en todas estas electrolisis la hemos obtenido realizando una segunda destilación del agua con permanganato, en la cual desechamos las aguas de cabeza y cola y recogemos únicamente la intermedia en un matraz de vidrio Jena cuidadosamente limpio con mezcla crómica caliente y corriente de vapor de agua.

Así obtenemos un agua bidestilada cuya conductividad es aproximadamente 25×10^{-7} .

El matraz donde queda conservada el agua bidestilada queda cerrado con un tapón de corcho; hemos procurado realizar siempre las electrolisis con agua recientemente bidestilada, y en todo caso con agua que llevase menos de ocho días conservada como hemos dicho, pues estando, como es natural, bajo la acción de la atmósfera del laboratorio, aumenta rápidamente su conductividad, de modo que a los tres días de preparada viene a ser aproximadamente de 40×10^{-7} , y a los siete días 76×10^{-7} .

Trabajos anteriores

Antes de exponer más detalles de nuestro trabajo, creemos interesante citar los estudios anteriormente realizados de que tenemos noticia, referentes a la obtención de coloides metálicos por electrolisis.

El Dr. Armisén (17) ya había observado que la plata, y lo mismo el cobre y el hierro, en agua bidestilada, bajo la acción de una corriente de 70 a 75 volt., se desintegra en el anodo, dando origen a una disolución coloidal, y dice que por la misma corriente coagula con gran rapidez.

Anteriormente ya se conocía el llamado método de Billitzer (18) para preparar coloides metálicos, que su autor aplicó

especialmente a la plata y mercurio. Para preparar plata coloidal, electrolizó una disolución 0,003 *N* de $NO_3 Ag$ entre láminas de platino como electrodos y obtuvo junto al catodo una disolución turbia amarillo oscura con cristales de plata.

Recientemente Lottermoser y Bausch (19) han estudiado el método de Billitzer, y afirman que no se obtiene plata coloidal, sino un sol de óxido de plata; en cambio, dicen, se llega a formar plata coloidal por electrolisis, a altas tensiones, de lejía sódica entre electrodos de plata. Suponen que hay formación de un peróxido de plata en el anodo, que es reducido parcialmente por el hidrógeno desprendido en el catodo.

Refiriéndose a este caso E. Jirsa (20), también da una explicación análoga: supone que la formación del peróxido se debe a una polarización anódica.

En cambio P. N. Pawlow (21), observando los fenómenos que ocurren al hacer la electrolisis de agua bidestilada pura entre electrodos de plata poco separados, cree que se realiza una pulverización de ambos electrodos. Dice que en el anodo se forma óxido de plata por la acción del ión OH' y en el catodo partículas coloidales de metal puro; y que con el crecimiento de la fuerza electromotriz, aumenta la pulverización del catodo, que de este modo se realiza a altas tensiones en el Bredig ordinario. Expone además una teoría para explicar sus deducciones.

Como se ve, en los trabajos citados llegan sus autores a deducciones algo contradictorias.

Coloides electrolíticos de plata

Nuestros hidrosoles electrolíticos de plata preparados como anteriormente hemos expuesto, son bastante estables. Examinados al ultramicroscopio Zsigmondy casi no presentan micelas visibles; en cambio, en una preparación ultramicroscópica en las cámaras de cuarzo, se observa perfectamente, bajo la acción de la intensa luz del arco eléctrico, la aparición de numerosísimas micelas de plata por condensación de los amicrones dispersos; es muy curioso el desarrollo del fenó-

meno : un campo primitivamente obscuro, donde apenas se observan algunas micelas, se va haciendo poco a poco más luminoso, van apareciendo micelas, y después de unos minutos de iluminación quedan visibles muchas micelas de movimiento browniano muy vivo, que presentan la característica policromía de los soles de plata.

Otra propiedad interesante de estas dispersiones electro-líticas incoloras es que por vía química, bajo la acción de un reductor, por ejemplo el formol, también dan origen a un coloide amarillo de plata. Basta calentar en un tubo de ensayos, hasta principio de ebullición, unos centímetros cúbicos de la dispersión electrolítica incolora con una o dos gotas de disolución de formol al uno por ciento para que aparezca en seguida una coloración amarilla de plata coloidal.

Sucesivamente hemos ido introduciendo algunas modificaciones en el procedimiento de preparación de las dispersiones electrolíticas. La primera se refiere a la agitación del líquido que, como ya hemos expuesto, disminuye la formación de coágulos arborescentes sobre el electrodo negativo; cuando no se agita el líquido, permaneciendo fijos los electrodos, estos coágulos llegan en su crecimiento hasta tocar algunas veces el electrodo positivo, pero entonces el filamento que establece el contacto directo entre los dos electrodos, no pudiendo dar paso a toda la corriente, se parte por uno o más puntos, lo cual origina en ellos la producción de pequeñas descargas, hasta que por nuevo crecimiento vuelven a soldarse y entonces inmediatamente vuelve a interrumpirse el contacto directo y otra vez se producen las pequeñas chispas. Estas indudablemente originan una disgregación termomecánica del coágulo de un modo semejante al método Bredig. A veces, el trozo o trozos del filamento primitivo toman entre los electrodos un movimiento oscilante, del uno al otro, y por fin se depositan en el fondo del vaso.

La agitación del líquido la realizamos por medio de un pequeño agitador de paletas, de vidrio de Jena, accionado por un motorcito; los electrodos permanecen así fijos. Agitando de este modo la plata ya no se deposita en coágulos ramificados sobre el catodo, sino en masas amorfas que aumentan

lentamente de tamaño y que por fin se separan del electrodo cuando ya no pueden resistir la fuerza de arrastre originada por la rotación del líquido.

Cuando hemos querido aumentar la concentración de las dispersiones electrolíticas, y por diferencia de peso de los electrodos, averiguar la concentración aproximada, hemos encontrado la dificultad de que a medida que se produce la dispersión va depositándose más rápidamente plata sobre el electrodo negativo, y para evitar que los coágulos formados, de aspecto esponjoso y color negro-gris, se desprendan del electrodo, tenemos que interrumpir la preparación y caldear los hilos, cada vez a intervalos más cortos.

Así, en la preparación de un coloide electrolítico con 110 voltios de tensión, en que las variaciones totales en el peso de los electrodos han sido:

Electrodo positivo = 0,0230 grs. de pérdida de peso

Electrodo negativo = 0,0116 grs. de aumento de peso

o sea: 0,0114 gramos de plata dispersos en unos 125 cc. de agua; hemos tenido que interrumpir nueve veces la electrolisis para caldear el electrodo negativo, y últimamente sólo se podía mantener la electrolisis durante dos minutos.

Con objeto de evitar este inconveniente intentamos utilizar corriente alterna, pero de este modo no hemos podido obtener la formación de coloide de plata.

También preparamos dispersiones con corriente continua, intercalando en el circuito un conmutador con el cual, durante la electrolisis, vamos cambiando a pequeños intervalos el signo de los electrodos. Así no quedan coágulos sobre los electrodos, pero comprobamos que esos intervalos han de ser cada vez más cortos (sobre todo cuando prolongamos la electrolisis para concentrar el coloide) si queremos evitar que la plata depositada en uno de los electrodos se desprenda al cambiar el sentido de la corriente en forma de partículas o plaquitas, que dan lugar a una suspensión grosera que se deposita en cuanto cesa la agitación del líquido.

Todas estas dispersiones electrolíticas se han hecho estando los electrodos a una distancia menor de 5 cm. y con una ten-

sión de 105 a 110 volt.; la intensidad de la corriente al comenzar no pasa de uno a dos miliamperios, que en seguida aumenta poco a poco; estando el líquido en agitación no ha llegado a pasar de 6 a 10 miliamperios.

Respecto a las diferencias de peso de los electrodos, siempre hemos comprobado que la pérdida de plata ha correspondido al electrodo positivo, observándose aumento de peso en el negativo; sin embargo, a primera vista, juzgando por la aparición de la nube durante la electrolisis, que como ya hemos dicho, se forma a partir del electrodo negativo, parece que sea este electrodo el que únicamente se disuelve.

Con objeto de observar este fenómeno con más detalle, hemos querido tener una separación entre el anolito y el catolito. Primeramente realizamos pruebas envolviendo uno de los electrodos en un tubito de vidrio, cerrado por su boca inferior con un tabique de colodión o de vejiga de pescado (membrana utilizada en el método de lavado por electro-ultrafiltración, sistema Bechhold). Cuando es el electrodo negativo el colocado dentro del tubo, se forma el depósito de plata sobre la membrana, y a partir de ella los coágulos arborescentes que se orientan hacia el anodo.

Como por este procedimiento no podemos obtener en una sola electrolisis el anolito y el catolito separados, abandonamos este método.

Hemos conseguido perfectamente nuestro objeto disponiendo los electrodos en dos vasos distintos llenos de agua bidestilada y unidos por un sifón de vidrio de mucho diámetro (2,5 cm. aproximadamente) y lo más corto posible (8 cm. aproximadamente), con objeto de que no sea muy grande la resistencia que por él se origine al paso de la corriente y de disminuir en lo posible la distancia entre los electrodos, forzosamente mayor que en las anteriores experiencias; para compensar sus efectos, empleamos ahora la corriente continua de 220 volt. (fig. 5.^a).

Recogemos además los gases que durante la electrolisis se desprenden, para lo cual doblamos los electrodos en forma de J, introduciendo la rama corta de cada uno en la boca de un tubo de vidrio graduado, que utilizamos como campa-

na de gases. Pero en las primeras experiencias realizadas así, hemos visto que no todas las burbujas de gases desprendidas de los electrodos, durante la electrolisis se recogen dentro de los tubos; y para conseguir en las experiencias sucesivas que la electrolisis se realice únicamente entre las ramas de los electrodos que entran en las bocas de las campanas de gases,

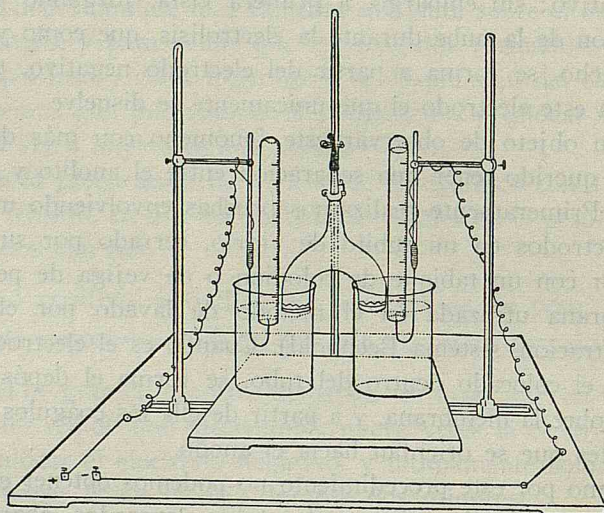


Fig. 5.ª

cubrimos con una capa de parafina el resto de los hilos de plata que han de permanecer dentro del agua; basta para ello, una vez doblados los hilos en forma de J, como hemos dicho, introducirlos repetidas veces en parafina pura fundida; así, sosteniendo el hilo con unas pinzas por el extremo de la rama corta, y cuidando que la rama larga y toda la curva queden cubiertas de parafina, conseguimos fácilmente nuestro objeto, pues toda la parte de electrodo cubierta de parafina queda perfectamente aislada de agua que lo rodea. Al caldear los hilos después de cada experiencia, funde y arde la parafina, y quedan los electrodos en disposición de ser pesados.

En las primeras experiencias también se presentó un

inconveniente en el manejo del sifón, que por su poca longitud se vacía de líquido con mucha frecuencia, pues sus bocas quedan muy próximas a la superficie del agua de los vasos. Evitamos este inconveniente, consiguiendo al mismo tiempo una separación más completa entre el anolito y el catolito, cerrando las bocas del sifón con dos membranas de colodión o de vejiga de pescado sujetas por medio de anillos de hilo de seda. Empleando el sifón con membranas, la electrolisis es algo más lenta; para recoger en el catodo un cc. de hidrógeno, se necesitan siete a nueve horas de electrolisis y hasta doce horas si se opera con 110 volt. de tensión; empleando el sifón sin membranas y operando con 220 volt., bastan cuatro horas para recoger un cc. de hidrógeno en el catodo. Hay que tener en cuenta que estos datos no pueden tener mucha precisión, puesto que, como diremos luego, el desprendimiento de hidrógeno no es regular, depende de la masa de coágulos formados sobre el electrodo.

Hemos realizado algunas electrolisis en la obscuridad, iluminando fuertemente uno u otro vaso por medio del rayo de luz del arco eléctrico utilizado para la iluminación de un ultramicroscopio; así nos hemos podido dar perfecta cuenta de cómo tiene lugar la formación del coloide.

A los pocos momentos de lanzar la corriente, ya se ven sobre el catodo unas burbujitas y en seguida del anodo se desprende una nube o velo de color blanco-azulado, que va difundiendo por el líquido del vaso; poco a poco la electrolisis se va haciendo más rápida, del catodo se desprenden muchas burbujitas muy pequeñas y del anodo muy pocas y mayores. Después de cierto tiempo se observa en el catolito la formación de unos filamentos de color pardo-rojizo, que generalmente se dirigen hacia el fondo del vaso, desviándose alguna vez antes hacia la membrana del sifón; estos filamentos que parten del catodo son los visibles, por su color más obscuro, a la luz ordinaria, dando entonces la ilusión de que el catodo se disuelve durante la electrolisis. Luego se ve en el catodo la formación de coágulos, que poco a poco van creciendo y por fin caen al fondo del vaso. Según observó el doctor Armisén (22), estos coágulos adsorben el hidrógeno

desprendido en la electrolisis, y en efecto, así lo comprobamos; cuando la masa de coágulos formados sobre el electrodo negativo es bastante grande, casi no se observa desprendimiento de hidrógeno; si entonces golpeamos ligeramente sobre el electrodo, de modo que los coágulos se desprendan y caigan al fondo del vaso, al quedar el hilo limpio, el desprendimiento de hidrógeno se activa, hasta que al cabo de cierto tiempo se forman nuevos coágulos que retienen este hidrógeno.

La cantidad de oxígeno que se recoge en el anodo es siempre muy pequeña, 0,2 cc. cuando más, y casi siempre no pasa de una pequeña burbuja, cuyo volumen es imposible apreciar por la escala del tubo donde se recoge.

Los dos vasos dan marcadísimamente el fenómeno Tyndall, pero de distinto aspecto en el anolito, suele ser de tono azulado y en el catolito grisáceo; después de terminada la electrolisis, el anolito presenta, observado en la obscuridad iluminado por un rayo de luz intensa, color blanco-azulado y el catolito tono pardo. A la luz ordinaria los dos líquidos son transparentes e incoloros, observándose alguna vez únicamente una opalinidad muy débil.

En el fondo del vaso que contiene el anolito y debajo del anodo, se observa a veces un ligero depósito de color negro, que parece debido a la disgregación del electrodo; el fondo del vaso del catolito está generalmente cubierto de una delgadísima capa de color pardo; al agitar se la ve constituida por un finísimo polvillo que suele presentar tono violáceo; en el fondo de este vaso también se encuentran las masas de coágulos, desprendidos del electrodo, de aspecto esponjoso y color gris oscuro.

Después de 24 horas hemos observado que la pared interna del tubo en el cual se recoge el hidrógeno, queda cubierta en toda su extensión de un depósito de color violeta-rojizo, indudablemente constituido por plata reducida, puesto que es insoluble en agua y desaparece rápidamente bajo la acción del ácido nítrico diluido. Esta reducción realizada por el hidrógeno desprendido en la electrolisis, no se repite en otro tubo que después hemos dispuesto en análogas condiciones

con una burbuja (1,5 cc.) de hidrógeno que hemos preparado por vía química ($H_2SO_4 + Zn$). Hemos comprobado esta superior actividad del hidrógeno producido durante la electrolisis, realizando la siguiente experiencia: antes de comenzar una electrolisis análoga a la anteriormente descrita, hemos dispuesto en el vaso que contiene el catolito otros dos tubos graduados iguales al colocado para recoger el hidrógeno que se produzca en ella; en uno de estos tubos introducimos unas burbujas (2,5 cc.) de hidrógeno preparadas por vía química ($H_2SO_4 + Zn$), y en el otro dos cc. de hidrógeno preparado inmediatamente antes por electrolisis de H_2SO_4 diluído en un voltámetro.

Comenzamos la electrolisis y el hidrógeno que durante ella se produce se va recogiendo en el otro tubo; después de varias horas, durante las cuales se han ido observando sucesivamente los fenómenos ya descritos, hemos llegado a recoger cerca de 1 cc. de hidrógeno. Veinticuatro horas después de interrumpida la electrolisis, ya teníamos formado en este tubo el depósito violeta-rojizo de plata reducida. En las paredes de los otros dos tubos que contenían el hidrógeno preparado antes de esta electrolisis, no se observa ni trazas de dicho depósito ni aun 48 horas después de haber aparecido el espejo en la pared del tubo en que hemos recogido el hidrógeno de la electrolisis.

Podemos resumir las observaciones hasta ahora citadas, referentes a la preparación de dispersiones electrolíticas de plata, en los siguientes grupos:

- 1.^o Se produce un volumen de oxígeno mucho menor que la mitad del correspondiente de hidrógeno.
- 2.^o El anolito y el catolito quedan ópticamente llenos.
- 3.^o Sobre el catodo, después de cierto tiempo de comenzar la electrolisis, se forman coágulos capaces de retener en parte el hidrógeno electrolítico y que después se depositan en el fondo del vaso.
- 4.^o Alguna vez, en el fondo del vaso del anolito, se forma un pequeño depósito de color negro.
- 5.^o El anodo disminuye siempre de peso y el catodo o no varía o aumenta ligeramente su peso.

6.º Después de varias horas de terminada cada electrolisis, aparece sobre las paredes del tubo donde se recoge el hidrógeno (1 cc. aproximadamente) un depósito violeta-rojizo de plata reducida.

Electrolisis con catodo de platino

Habiendo comprobado en todas las dispersiones electrolíticas de plata realizadas, que el metal del catodo no se dispersa, substituímos en una electrolisis el hilo de plata que servía de catodo por una lámina de platino sostenida por un hilo del mismo metal, doblado en la misma forma que el hilo de plata e igualmente parafinado. Durante la electrolisis tienen lugar fenómenos perfectamente análogos a los ya descritos en las electrolisis con anodo y catodo de plata, pero en la evolución posterior se observan algunas diferencias.

En repetidas electrolisis realizadas así, con anodo de plata y catodo lámina de platino, hemos comprobado que ahora el depósito de plata reducida en las paredes del tubo de hidrógeno, o no se realiza o es muy tenue; también hemos observado que el catolito incoloro, generalmente al terminar una electrolisis, toma después de unas horas color amarillo, a diferencia de cuando se emplea catodo de plata, en cuyo caso este color es pardo, sobre todo si se prolonga lo suficiente la electrolisis. Sobre la lámina de platino se depositan durante la electrolisis los coágulos esponjosos de plata, que después caen al fondo del vaso, y después de la electrolisis toda la lámina suele quedar cubierta de un depósito de plata de color gris, que al desmontar el aparato disolvemos en NO_3H concentrado, lavando después la lámina con agua destilada repetidas veces. El peso de la lámina después de calentada al rojo y una vez fría, es el mismo que antes de realizar la electrolisis.

También hemos realizado electrolisis de agua bidestilada con la lámina de *platino como anodo* y con un hilo de plata como catodo, llegando a recoger hasta 1 cc. de hidrógeno,

sin observar la formación de coloide; tampoco se observa variación en el peso de los electrodos.

Estas experiencias constituyen una nueva comprobación de que el coloide de plata, por electrolisis, se forma exclusivamente a expensas del material del anodo.

El hidrógeno electrolítico

Habiendo recogido en una de las últimas experiencias 1 cc. de hidrógeno, hemos querido ver inmediatamente su acción directa sobre la dispersión de plata (óxido) obtenida en el anolito de una electrolisis reciente. Para ello hemos puesto esta dispersión de óxido de plata en el mismo vaso donde está el tubo de hidrógeno, después de vaciarlo de agua todo lo posible, sin que entre aire dentro del tubo. Observando el vaso en la obscuridad con iluminación lateral intensa por un rayo de luz del arco eléctrico, se ve todo el líquido ópticamente lleno de color blanco-azulado; después de media hora el líquido del vaso sigue igual, pero dentro del tubo ha virado al pardo-amarillento, especialmente en la parte superior (1 al 7 cc. de su escala); esto nos indica que ha habido una reducción. Pero 24 horas después ésta no ha progresado más, no se ha formado espejo de plata sobre la pared del tubo. Entonces ponemos este vaso como catolito en el aparato de electrolisis con el cual obtuvimos el hidrógeno, es decir, con anodo de platino y catodo de plata, y proseguimos la electrolisis hasta obtener 0,6 cc. más de hidrógeno. Doce horas después las paredes del tubo de hidrógeno están cubiertas del depósito de plata reducida de color violeta, y los electrodos dan peso constante. Por lo tanto, el hidrógeno catódico, actuando directamente sobre la dispersión de óxido de plata originada en el anolito, produce una reducción; pero para que ésta sea intensa y se llegue a la formación de espejo, parece necesario que esta dispersión se ponga previamente en contacto con el catodo donde ha de sufrir una reducción preliminar. Esto podría confirmarse haciendo actuar de la misma forma el hidrógeno sobre

una suspensión de óxido de plata obtenida en el catolito de una electrolisis reciente, lo cual debe dar lugar a la formación de espejo si nuestra suposición es cierta. Y, en efecto, así sucede; hemos efectuado la experiencia del siguiente modo:

Primero hemos realizado una electrolisis de agua bidestilada con anodo y catodo de plata, evitando en el catolito la acción del hidrógeno, para lo cual hemos dispuesto el catodo de modo que llegue justo a tocar la superficie del agua. Obtenemos así un catolito incoloro.

Realizamos después otra electrolisis de agua bidestilada con anodo de platino y catodo de plata, recogiendo en tubo de vidrio el hidrógeno que se produce; en esta electrolisis, muy lenta, no hay formación de coloide.

Puesto este hidrógeno (0,6 cc. aproximadamente) en presencia del catolito incoloro obtenido en la primera electrolisis, para lo cual hemos substituído, en todo lo posible, el agua del vaso donde está el tubo de hidrógeno por dicho catolito, hemos visto que a las 24 horas ya se nota la formación de un tenue espejo sobre la pared interna del tubo de vidrio; espejo que a los dos días, ya más intenso, es de color violeta rojizo, no habiendo formación de depósito en las otras paredes de vidrio. Mientras tanto, en el vaso el catolito va tomando color, debido a la formación de coloide de plata; permaneciendo incoloro como el primer día el resto de catolito que no se puso en el vaso con el hidrógeno. El depósito de plata en el tubo de hidrógeno va siendo cada vez más intenso, a medida que van transcurriendo días. Dos meses después el tubo ha quedado perfectamente plateado.

De estas experiencias deducimos que para que se forme el espejo de plata no es preciso que el hidrógeno se produzca en el seno de la dispersión de óxido que ha de reducir, pero sí es preciso que esta dispersión proceda del catolito de una electrolisis; parece, pues, que la dispersión de óxido de plata formada a expensas del anodo, transportada cataforéticamente al catolito, sufre un principio de reducción al ponerse en contacto con el catodo, y queda así sensibilizada para for-

mar el depósito de plata reducida bajo la acción del hidrógeno electrolítico recogido en el tubo de vidrio.

Pero queda todavía sin explicar la causa de la gran influencia que sobre la formación del espejo parece tener la naturaleza del catodo, según sea de plata o de platino, y también por qué siendo la formación del espejo tan lenta que sólo es sensible después de diez o más horas de terminada la electrolisis, y cuando ya no se produce más hidrógeno, se forma entonces el depósito exclusivamente en la pared interna del tubo con el hidrógeno electrolítico, y no se forma en las paredes del vaso o en los demás tubos con hidrógeno, que también son de vidrio de igual composición.

El hidrógeno activo

Esta diferente potencia reductora nos hizo pensar en la posibilidad de formación de hidrógeno activo durante la electrolisis.

Esta hipótesis nos da una clara explicación de todos los fenómenos observados.

El hidrógeno activo tiene una gran tendencia a ser adsorbido por las superficies, y según Langmuir (23), es capaz de formar sobre una pared de vidrio una película estable durante varios días. Según esto, el hidrógeno activo producido durante la electrolisis, sería adsorbido por la pared de vidrio del tubo, y éste sería el que determinase la formación del espejo actuando sobre la dispersión del óxido de plata, cuya reducción hubiese sido comenzada sobre el catodo; sobre las paredes de vidrio que no hayan adsorbido hidrógeno activo, no se formará espejo.

También podría explicarse el distinto comportamiento del catodo lámina de platino, respecto al catodo de plata, si admitimos que la lámina de platino tiene una preferencia sobre el vidrio como adsorbente del hidrógeno activo. El tenue depósito de plata reducida, que a veces se observa aun con catodo de platino, es debido a que la coagulación de plata sobre la superficie de la lámina hace que ésta, cuando después

de cierto tiempo queda totalmente cubierta de plata, actúe ya como electrodo de plata.

Sobre la producción electrolítica de hidrógeno activado, han publicado un trabajo Venkataramaiah y Raghava-Rao (24), en el cual afirman haber demostrado la presencia de hidrógeno activo en la electrolisis de H_2SO_4 , diluído por dos procedimientos: 1.º Su combinación directa con el nitrógeno para dar NH_3 , haciendo la electrolisis con el líquido sometido a una corriente de nitrógeno. 2.º Su combinación con el azufre para dar SH_2 .

Hemos querido comprobar la formación de hidrógeno activo en nuestras electrolisis por los dos procedimientos citados.

Preparamos nitrógeno utilizando el procedimiento de descomposición por el calor del NO_2NH_4 ($NO_2NH_4 \rightarrow H_2O + N_2$). En un matraz colocamos 85 grs. de NO_2K y 45 grs. de $ClNH_4$ y un poco de agua, cerrando el matraz con un tapón provisto de tubo de seguridad y de desprendimiento; al calentar el matraz ligeramente se obtiene una corriente de nitrógeno.

Realizamos una electrolisis de agua bidestilada empleando como anodo un hilo o lámina de platino, y no un hilo de plata, para evitar la formación de coloide de plata que luego nos complicaría la caracterización del NH_3 en el catolito por el reactivo Nessler. Como catodo utilizamos un hilo de plata.

Después de realizado con el catolito un ensayo en blanco de NH_3 , que da resultado negativo y nos sirve de testigo, dirigimos por medio de un tubo de vidrio estirado en su extremo una corriente de nitrógeno sobre el catodo. Si el nitrógeno que se produce en el matraz, como hemos dicho, no es cuidadosamente purificado antes de utilizarlo, basta media hora para que 5 cc. del catolito en un tubo de ensayo den claramente con una gota de reactivo Nessler la reacción de NH_3 . Pero si eliminamos de la corriente gaseosa el NH_3 y compuestos oxigenados de nitrógeno que simultáneamente se producen en la reacción, y para conseguirlo totalmente hemos hecho pasar el gas primero a través de un tubo de bolas con H_2SO_4 concentrado, después por dos torres con pómez sul-

fúrica y luego por dos borboteadores con sulfato ferroso, poniendo al final como testigo otro borboteador con unos centímetros cúbicos de reactivo Nessler, que al terminar la experiencia no ha tomado color; entonces, con corriente de nitrógeno puro, no nos ha sido posible observar ni aun trazas de NH_3 en el catolito aun después de varias horas.

Tratando de comprobar la formación de hidrógeno activo en la electrolisis, hemos utilizado también el segundo procedimiento citado: la formación de SH_2 por la acción directa de este hidrógeno sobre el azufre. Cubrimos las paredes de un tubo de vidrio con una capa de azufre, lo cual conseguimos fácilmente fundiendo azufre puro en él y haciéndole girar; y en una electrolisis de agua bidestilada, como la anteriormente descrita, con anodo de platino, recogemos el hidrógeno desprendido en el catodo, utilizando el tubo así preparado. Aun prolongando la electrolisis durante muchas horas, hasta llegar a recoger más de 10 cc. de hidrógeno, no hemos conseguido llegar a caracterizar ni aun trazas de SH_2 en el catolito. Como reactivo hemos utilizado el cloruro de dimetilparaafenilenodiamina: $(NH_2-C_6H_3H-N(CH_3)_2)$. HCl que hemos comprobado muy sensible para caracterizar pequeñas cantidades de sulfhídrico; en presencia de clorhídrico concentrado en exceso y al añadir una gota de Cl_2 Fe diluido, se origina una coloración azul (azul de metileno), aun con trazas de SH_2 (25).

Por ninguno de los dos procedimientos nos ha sido, pues, posible demostrar la formación de hidrógeno activo en nuestras electrolisis, probablemente porque los dos procedimientos carecen de la suficiente sensibilidad para llegar a caracterizar la pequeñísima cantidad de hidrógeno activo que seguimos creyendo se produce en estas electrolisis, como explicación más satisfactoria de la superior potencia reductora de este hidrógeno que es capaz de formar el espejo de plata y de todos los fenómenos encontrados. Según esto, para investigar el hidrógeno activo, la formación del espejo de plata será un procedimiento mucho más sensible que los otros dos seguidos en nuestro trabajo.

Como la formación del espejo de plata únicamente tiene

lugar sobre toda la pared interna del tubo graduado, que es de vidrio ordinario y nunca sobre las paredes del vaso que es de vidrio Jena, hemos querido comprobar que sobre la formación del espejo no tiene influencia la distinta composición del vidrio. Para ello hemos repetido varias electrolisis, empleando tubos de vidrio Jena para recoger el hidrógeno, y siempre que se ha realizado la electrolisis con catodo de plata, ha aparecido del mismo modo sobre la pared interna del tubo el espejo de plata violeta, menos intenso que anteriormente, pero esto tiene la sencilla explicación de ser el tubo de Jena mucho mayor que el tubo graduado empleado en las primeras experiencias; cuando se ha empleado catodo de lámina de platino o no se forma espejo o es muy tenue y sólo en la parte inferior del tubo. Es curioso observar que ahora queda marcado el camino que han seguido las burbujitas de hidrógeno al trepar por la pared del tubo, siendo a lo largo de él más intenso el depósito de plata.

Los fenómenos que en nuestras electrolisis origina el hidrógeno en ellas producido, los consideramos muy semejantes a los encontrados por Kolschüter (26) en su procedimiento de preparación de coloides de plata por reducción por corriente de hidrógeno de disoluciones de óxido de plata. Hay, sin embargo, algunas diferencias, siendo la más aparente la pequeñísima cantidad de hidrógeno electrolítico suficiente para producir el espejo de plata.

Reducción de las dispersiones electrolíticas de plata

Al tratar de las propiedades de las dispersiones electrolíticas de plata, incoloras, preparadas sin separación de anolito y catolito, ya dijimos (pág. 77 o (24) que nos daban con una gota de formol al 1 por 100 en caliente un coloide amarillo de plata.

Repetida esta experiencia con la dispersión incolora de óxido de plata obtenida en el anolito de las últimas electrolisis, no se observa nunca formación de coloide ni aun con un exceso de formol.

Con el catolito se obtienen resultados variados: unas veces se produce un coloide de plata de color rojo, estable; otras queda de color obscuro, que en parte coagula a las pocas horas, y algunas, añadiendo más formol, se produce ya en frío un precipitado negro que al hervir da una dispersión gris.

Pero cuando hemos mezclado en iguales proporciones aproximadamente el anolito y el catolito, y sobre este líquido realizamos la reducción con formol, siempre hemos obtenido un coloide de plata amarillo muy estable, igual a los obtenidos con las primeras dispersiones electrolíticas.

La explicación de estos hechos es la siguiente:

El coloide amarillo se forma por reducción del óxido de plata anódico, sirviendo de gérmenes las partículas de la dispersión del catolito.

Cuando se intenta realizar la reducción sobre el anolito puro, como faltan los gérmenes, ésta no es posible.

En el catolito puro, la posibilidad de la reducción nos dice que en él existen, además de las micelas de plata que sirven de gérmenes y que han sido originadas por reducción del óxido anódico durante la electrolisis, otra dispersión de óxido no reducido. Y la variedad de resultados obtenidos indica que éstos dos componentes entran en distintas proporciones, según se haya realizado la electrolisis.

Hemos supuesto que sobre esta composición del catolito ejercería influencia notable la acción más o menos intensa del hidrógeno desprendido en la electrolisis; y queriendo comprobar esto, explicando a la vez la variedad de resultados obtenidos al efectuar su reducción por el formol, hemos realizado las siguientes experiencias:

- 1.^a Verificamos una electrolisis con anodo y catodo de hilos de plata; sin recoger el hidrógeno y disponiendo el catodo de modo que llegue justo a tocar la superficie del líquido, para que el hidrógeno desprendido pase al aire inmediatamente, sin actuar sobre el catolito. De este modo, durante la electrolisis, la formación de coágulos esponjosos sobre el catodo ha sido mínima; obtenemos el catolito casi incoloro y

después de cierto tiempo (unas horas) de terminada la electrolisis, en el fondo del matraz donde hemos guardado el catolito se observan muchos cristallitos de plata muy brillantes; después de unos días el líquido queda completamente transparente e incoloro y es ópticamente lleno. En un tubo de ensayos tratamos unos cc. de este líquido por una gota de formol al 1 por 100 en caliente y aparece en seguida un coloide de plata de color rojo fuerte.

2.^a En una electrolisis análoga recogemos el hidrógeno en un tubo de vidrio Jena, y a las 16 horas de terminada la electrolisis, habiéndose formado el espejo de plata sobre las paredes del tubo, nos queda el catolito de color pardo, y la reducción de éste por una gota de formol nos da un coloide de color verde-grisáceo, lo cual indica que la cantidad de óxido de plata que entra en la composición de este líquido es menor que la que había en el catolito de la experiencia anterior.

Por lo tanto, la acción del hidrógeno disminuye la proporción de óxido de plata sin reducir, que entra en la composición del catolito.

Realizada una electrolisis con catodo de lámina de platino, recogiendo el hidrógeno en tubo de Jena, el catolito queda de color amarillo-rojizo, que después de unos días ha virado al color pardo (tal vez a causa de influencias extrañas). Este líquido presenta respecto a la reducción por el formol caracteres semejantes a las del catolito incoloro de una electrolisis realizada, evitando la acción del hidrógeno con catodo de plata. Esta experiencia supone una confirmación de la hipótesis anteriormente expuesta (pág. 87 o (34), de que en nuestras electrolisis con catodo de platino únicamente se desprende hidrógeno molecular que no actúa sobre el óxido de plata.

La acción de la luz

En todas las dispersiones electrolíticas de plata que son capaces de dar un coloide amarillo o rojo bajo la acción del formol, hemos observado perfectamente, en preparaciones

ultramicroscópicas, el fenómeno ya citado y descrito (pág. 76 o (23) de la formación de micelas por condensación de amicrones por acción de la luz. Es decir que la acción reductora de la luz se ejerce en iguales condiciones que la del formol; en las preparaciones ultramicroscópicas de anolito puro de una electrolisis no muy prolongada no hemos observado este fenómeno.

El barro anódico

Anteriormente ya hemos citado (págs. 82 y 83 o (29) y (30) que algunas veces en el fondo del vaso del anolito se forma un pequeño depósito de color negro; respecto a esto, hemos observado que este barro anódico se produce principalmente en las electrolisis más prolongadas.

Hemos realizado una electrolisis manteniendo durante unas 20 horas el mismo anodo y anolito; el anodo era un hilo de plata doblado en forma de J y parafinado hasta cerca de su extremo para que su disgregación se realice únicamente en este punto. Después de unas 10 horas de electrolisis se observa sobre el anodo la formación de coágulos negros, muy poco adherentes, basta un ligero movimiento del hilo para que se desprendan y se depositen en el fondo del vaso; estos coágulos no son de aspecto esponjoso como los que se forman sobre el catodo, su formación es cada vez más intensa y quedan en el fondo del vaso formando una capa pulverulenta de color negro y aspecto metálico denso (barro anódico). La formación de este barro anódico, más que a una disgregación irregular del anodo, la suponemos debida a la coagulación sobre él del coloide de plata formada en el catolito, aunque así hay que admitir que las micelas, o amicrones, de éste sean capaces de atravesar, transportadas por cataforesis, las dos membranas orgánicas del sifón. Fundamos esta suposición en las siguientes observaciones:

1.ª Una vez separado del anolito este barro anódico hemos comprobado que no es totalmente soluble en el amoníaco, aunque sí lo es en una gran proporción; esto nos indica que

su constitución no es exclusivamente óxido de plata puro, sino que también tiene una parte metálica, los núcleos de los coágulos probablemente. Examinada esta solución amoniacal, que es un coloide amarillo-rojizo de plata, al ultramicroscopio, se ven además de las micelas, pequeños coágulos de aspecto cristalino.

Todo esto tiene difícil explicación si suponemos el barro anódico exclusivamente formado por disgregación del anodo.

2.^a Después de esta electrolisis prolongada el anolito ya no es incoloro, presenta tono rosáceo; es decir, ha aparecido un coloide de plata perfectamente visible al ultramicroscopio. Esta dispersión bajo la acción de una gotita de formol al 1 % en caliente, origina un coloide amarillo de plata. Estos caracteres son completamente opuestos a los presentados por un anolito incoloro de una electrolisis no tan prolongada.

Por esto suponemos que ahora han aparecido gérmenes procedentes del catolito, que han dado lugar a la formación del coloide de plata por adsorción del óxido anódico.

3.^a El líquido del sifón, completamente transparente e incoloro, sufre también una reducción en caliente por el formol, dando un coloide de plata amarillo-rojizo.

Vemos, pues, que aun estableciendo la separación del anolito y catolito en las electrolisis de agua bidestilada con electrodos de plata, si la prolongamos suficientemente llega a hacerse sensible una tendencia a hacer uniforme la composición de los líquidos de las tres cámaras separadas por los dos tabiques dializantes.

Casi todas las dispersiones electrolíticas de plata preparadas primeramente sin separación de anolito y catolito, incoloras y transparentes, han tomado después de cierto tiempo color generalmente pardo y han comenzado a coagular, si bien son más estables que los coloides de plata obtenidos únicamente por pulverización eléctrica en agua pura.

Para estos hechos admitimos una explicación análoga; la aparición del coloide coloreado visible, se debe a la adsorción del óxido de plata por los gérmenes existentes en el líquido, originados durante la electrolisis por reducción catódica del óxido de plata.

Formación del coloide de plata por electrolisis

De todas las experiencias citadas deducimos que la formación de coloides de plata por electrolisis se realiza del siguiente modo:

Por electrolisis de agua pura con anodo de plata se forma en dicho polo un óxido de plata (probablemente un peróxido) que se disuelve, en parte dando una solución verdadera, pero otra parte forma una dispersión de amicrones.

Este óxido de plata es transportado cataforéticamente al catodo, y allí en parte coagula en forma de masas esponjosas o arborescentes que son capaces de retener en parte el hidrógeno producido en la electrolisis; otra parte del óxido transportado, es reducida y permanece en dispersión coloidal. Si las circunstancias son favorables, terminada la electrolisis, esta dispersión coloidal puede aún sufrir otra reducción más profunda, que si es efectuada por el hidrógeno de la electrolisis recogido en tubo de vidrio origina sobre las paredes del tubo la formación de un espejo violeta-rojizo de plata reducida, quedando un coloide de color pardo; y si es efectuada por el hidrógeno adsorbido por el catodo cuando éste es una lámina de platino, da lugar a la formación de un coloide de plata amarillo, no formándose (o formándose muy tenue) el espejo de plata sobre el tubo de vidrio en el cual se ha recogido el hidrógeno electrolítico.

El coloide de plata así formado es transportado hacia el anodo, siendo este transporte tanto más sensible cuanto más se prolonga la electrolisis, y allí en parte coagula sobre el anodo. Estos coágulos que se forman al descargarse las micelas sobre el anodo son pequeños, no esponjosos y muy poco adherentes a él, puesto que el metal del electrodo está sometido en su capa exterior a una continua disgregación por oxidación; forman un depósito pulverulento, cuyos núcleos metálicos han sido protegidos de la oxidación por la capa de óxido de plata que los recubre. Pero otra parte del coloide transportado, bien sea porque sus micelas al llegar al electrodo sufren una oxidación y son repelidas, o sea porque han servido de

gérmenes adsorbiendo el exceso de óxido de plata disperso en el anolito, quedan allí en forma de dispersión coloidal.

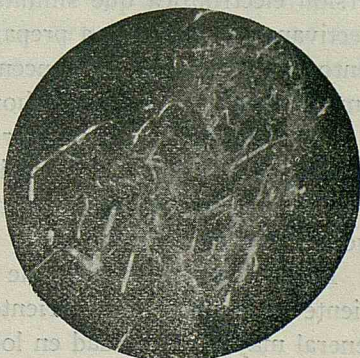
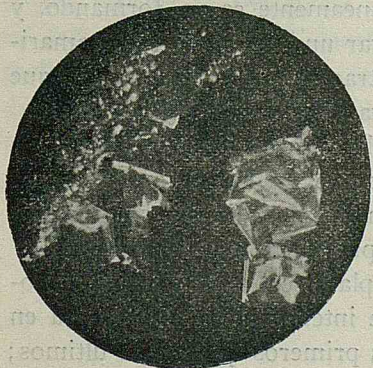
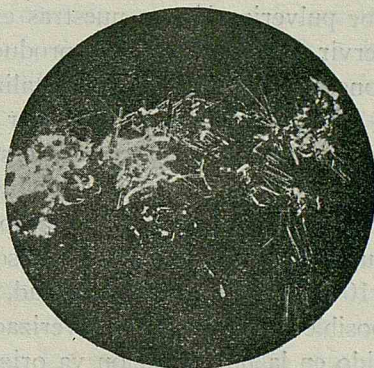
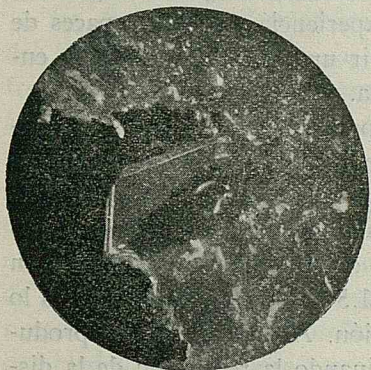
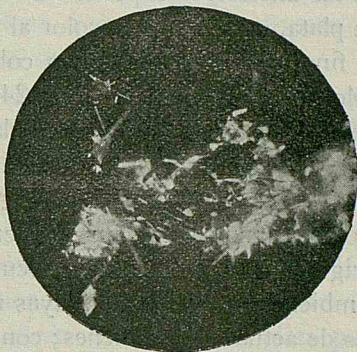
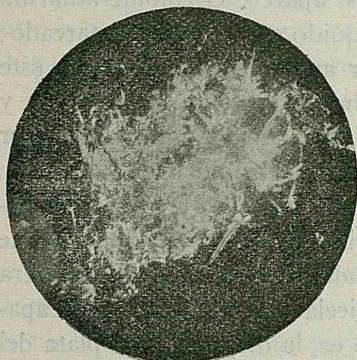
Efectos de la pulverización eléctrica (chispas sucesivas) sobre un coloide electrolítico

Hemos querido ver la acción que sobre una dispersión electrolítica de plata, pueden ejercer la pulverización eléctrica por el método Bredig, y el hidrógeno que en esta pulverización se produce. Para ello efectuamos las siguientes experiencias:

1.ª Durante 5 minutos pulverizamos con electrodos de plata, empleando corriente interrumpida de 3 amp. y 110 volt.; como medio de dispersión hemos puesto unos 80 cc. de líquido obtenido mezclando en partes iguales anolito y catolito de una de las electrolisis realizadas recientemente; este líquido resulta transparente y casi incoloro. Después de la pulverización de 0.0006 grs. de plata queda un coloide de color amarillento, que en su mayor parte ha tenido que ser producido por la reducción, por el hidrógeno desprendido en la pulverización, del óxido de plata (del anolito) sobre los gérmenes de la dispersión del catolito.

2.ª Efectuamos una pulverización análoga con iguales factores de corriente, sobre unos 70 cc. de la dispersión anódica pura empleada en la experiencia anterior. A los 5 minutos hemos pulverizado 0.0005 grs. de plata y el líquido transparente e incoloro al principio, ha tomado color verde. Pero unas horas después el color verde ha desaparecido quedando otra vez el líquido incoloro; en el fondo del vaso se observan entonces muchos cristales de plata, iguales a los ya obtenidos en una de nuestras electrolisis (pág. 92 o (39)). Estos cristallitos que se distinguen perfectamente a simple vista, por el brillo metálico de sus facetas, pueden recogerse fácilmente con ayuda de un tubito de vidrio estirado y examinados al ultramicroscopio se les ve de aspectos diferentes; generalmente son agrupaciones de cristallitos unas veces aciculares y otras filamentosos, dando en este caso la sensación de una madeja enre-

dada; pocas veces se puede recoger un cristal aislado grande en forma de filamento o tubo grueso más generalmente, aunque también suele presentarse en forma poliédrica. Las fotografías adjuntas dan idea de los tipos observados.



3.° Hemos realizado una pulverización más intensa (hasta 0.0012 grs. de plata) sobre 100 cc. de una dispersión electrolítica sin separación de anolito y catolito, con iguales factores de corriente y operando en condiciones análogas a las de las anteriores experiencias. Así aparece el coloide amarillo de plata, que va dando color al líquido cada vez más marcado; al final hemos obtenido un color amarillo intenso. Pero este coloide no es estable, a las 24 horas presenta color verde y después de varios días coagula, dejando el líquido superior transparente, incoloro y ópticamente lleno.

Vemos, pues, que el hidrógeno producido en la pulverización actuando sobre una dispersión de óxido de plata, puede originar un coloide amarillo cuando en el líquido se encuentra también otra dispersión cuyas micelas o amicrones sean capaces de actuar de gérmenes; como es, la dispersión de plata del catolito de una electrolisis. Las micelas de plata originadas por pulverización en nuestras experiencias no son capaces de servir de gérmenes para producir un coloide amarillo, y entonces la plata reducida cristaliza.

Pensábamos poder preparar por pulverización con corriente continua en el Electrodispersor Llanas, este coloide amarillo de plata con mayor estabilidad. Para ello reducimos todo lo posible la velocidad de las oscilaciones del electroimán, lo cual hace más intenso el proceso de electrolisis; operamos con 110 volt. y pequeña intensidad, 1.5 amp. para reducir todo lo posible el proceso de pulverización. Así el hidrógeno producido en la pulverización va originando la reducción de la dispersión electrolítica que simultáneamente se va formando, y efectivamente llegamos a preparar un coloide de color amarillento y de 0,0020 % de concentración; pero hemos visto que tampoco es estable, a las 24 horas ha tomado color verde.

Los coloides de plata amarillos preparados en agua pura por el procedimiento electrolítico según hemos expuesto anteriormente, con anodo de plata y catodo lámina de platino, evolucionan más lentamente y presentan más estabilidad.

Preparando electrosoles de plata, en agua pura, con corriente continua y con corriente interrumpida, se observa en general mayor estabilidad en los primeros que en los últimos;

éstos al coagular espontáneamente dejan el líquido superior incoloro, transparente y ópticamente vacío. En los preparados con corriente continua, abandonados a la coagulación espontánea, se observa generalmente una gran resistencia, hasta que queda el líquido superior incoloro y transparente; pero aun entonces es ópticamente lleno a causa de la dispersión electrolítica que simultáneamente se formó.

Hemos comprobado que a un coloide preparado con corriente interrumpida, la adición posterior de una dispersión electrolítica, aun en pequeña cantidad, es suficiente para darle caracteres de mayor estabilidad.

De los resultados de estas últimas experiencias deducimos que la evolución que indudablemente sufre la dispersión electrolítica de plata que se obtiene, como hemos demostrado en nuestro trabajo, al preparar electrohidrosoles de plata por el método Bredig (chispas sucesivas) ha de ser la siguiente:

La dispersión electrolítica formada sometida a la acción del hidrógeno producido en la pulverización da lugar a la formación de un coloide amarillo por reducción del óxido anódico sobre los gérmenes formados en la electrolisis; este coloide amarillo queda mezclado con el verde-grisáceo, debido a la pulverización termomecánica de los electrodos, y también con la parte de dispersión electrolítica (óxido de plata) que no haya sufrido esta reducción. Estos componentes del coloide de plata pueden entrar en diversas proporciones, en sucesivas preparaciones de electrosoles realizadas aparentemente en igualdad de condiciones, pero en las cuales haya sido más o menos intensa la formación de la dispersión electrolítica, o su reducción a coloide amarillo, circunstancias que no han podido apreciarse y que suponemos son causa principal de la diversidad de color, aspecto y propiedades que pueden presentar los soles preparados.

Preparación de otros coloides metálicos por electrolisis

La disgregación del anodo en la electrolisis de agua pura no es un fenómeno específico de la plata. No hemos podido obtenerla en el platino, pero sí en otros metales: Hierro, Cobre, Plomo, Mercurio... En los dos primeros se originan dispersiones coloidales de los hidróxidos correspondientes, lo mismo que en el método Bredig.

La preparación de los coloides de Mercurio y Plomo por este procedimiento, tiene especial interés, ya que en ellos el método Bredig, presenta grandes inconvenientes; pues en el Mercurio se obtiene simultáneamente una dispersión grosera que hay que separar después. Y en el Plomo, por su baja temperatura de fusión y su poca rigidez aun en hilos gruesos, ocurre con mucha frecuencia que al saltar la chispa funden los electrodos en los extremos y quedan soldados, y también que, por efecto de las vibraciones del portaelectrodo móvil, se doblan los hilos, dejando de saltar las chispas con la debida regularidad. Todo esto exige una vigilancia constante durante la pulverización.

Coloide electrolítico de Mercurio

Hemos preparado coloides de Mercurio, utilizándolo como material de los electrodos en una electrolisis de agua bidestilada pura.

Disponemos el aparato de la siguiente forma: doblamos dos tubos de vidrio en forma de J, ensanchando el extremo de la rama corta, en forma de cuchara; una vez llenos de Mercurio puro y sostenidos por medio de dos soportes dentro de un vaso con agua bidestilada, establecemos en ellos el contacto

eléctrico con los conductores de cobre por medio de dos alambres de hierro, que introducimos por las ramas largas de ambos tubos (fig. 6).

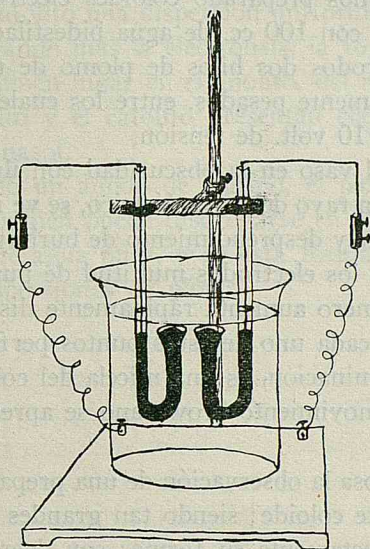


Figura 6

Realizamos la electrolysis con 110 volt. de tensión y a los pocos momentos ya se observa la formación de pequeñas burbujas en el catodo, mientras el anodo se va cubriendo de una película irisada de óxido; después, el desprendimiento de gases tiene lugar en los dos electrodos, siendo siempre más intenso en el catodo en el cual son siempre burbujas muy pequeñas; en el anodo son burbujas grandes cuyo desprendimiento se dificulta por la capa de óxido formada. Poco a poco el líquido va tomando aspecto opalino y después de seis o siete horas de electrolysis hemos obtenido 200 cc. de coloide de Mercurio bastante concentrado, de micelas muy vivas y de aspecto uniforme al ultramicroscopio.

La formación del coloide de Mercurio indudablemente ha sido también debida ahora a la oxidación del anodo y posterior reducción en el catodo de la dispersión de óxido de Mercurio.

Coloide electrolítico de Plomo

También hemos preparado coloides electrolíticos de Plomo; en un vaso con 100 cc. de agua bidestilada pura colocamos como electrodos dos hilos de plomo de unos 2 mm. de diámetro, previamente pesados, entre los cuales realizamos la electrolisis con 110 volt. de tensión.

Observado el vaso en la obscuridad con iluminación lateral intensa por un rayo del arco eléctrico, se ve inmediatamente que únicamente hay desprendimiento de burbujas en el catodo y aparecen entre los electrodos multitud de puntitos muy brillantes, cuyo número aumenta rápidamente dispersándose por todo el líquido; cada uno de estos puntos perfectamente visibles con esta iluminación, es una micela del coloide de Plomo formado, cuyo movimiento browniano se aprecia muy bien a simple vista.

Es muy curiosa la observación de una preparación ultramicroscópica de este coloide; siendo tan grandes sus micelas, se aprecia así perfectamente su forma; son delgadas laminillas cuyo contorno es un exágono regular perfecto, se mantienen en continuo movimiento de giro desordenado, presentándose tan pronto de frente como de perfil, dependiendo de su posición la cantidad de luz que reflejan. En algunas de estas laminillas mayores se distinguen dos exágonos concéntricos y en otras se ve como en relieve un punto central.

Muy lentamente, estas laminillas se van depositando en el fondo del vaso, formando una capa de color blanco.

Del peso posterior de los electrodos se deduce que la formación del coloide ha sido también ahora a expensas del anodo. Si la electrolisis se ha prolongado mucho sobre el catodo se forman coágulos blancos arborescentes.

Hemos observado la formación de este coloide, separando el anolito y el catolito, en dos vasos unidos por un sifón con dos membranas de colodión, como ya hemos expuesto para la plata. Empleando corriente de 220 volt. se observa después de unos momentos, desprendimiento de burbujas únicamente en el catodo y en seguida en el catolito la aparición de los pun-

titos brillantes entre la membrana y el electrodo; estos puntitos, lo mismo que antes van difundiendo por todo el líquido, no teniendo lugar su formación sobre el catodo, sino a cierta distancia de él. Después de una a dos horas de electrolisis, ya se tiene en el catolito una dispersión uniforme de dichas laminillas. Prolongando más la electrolisis, la formación de laminillas tiene también lugar en el anolito, del mismo modo; entonces el anolito y el catolito presentan claramente reacción alcalina al tornasol.

Disponiendo un ánodo de platino, el plomo, a diferencia de la plata, también puede disgregarse en el catodo, al hacer la electrolisis de agua pura, y de esta forma también pueden producirse dispersiones de plomo.

CONCLUSIONES

1.^a En la preparación de electrohidrosoles de plata por el método Bredig (chispas sucesivas) al mismo tiempo que la pulverización de los electrodos, principalmente del negativo, por la acción de la chispa, tiene lugar una disgregación o disolución del electrodo positivo, por electrolisis. Esta electrolisis se verifica en los intervalos de tiempo entre dos chispas consecutivas.

2.^a A este fenómeno de electrolisis se debe la anomalía de que en la preparación de electrohidrosoles de plata por el método Bredig (chispas sucesivas) las micelas de plata se forman principalmente a expensas del electrodo negativo o del positivo, según sean los factores de corriente.

3.^a Es posible preparar coloides de plata por electrolisis con corriente continua, de agua bidestilada, con anodo de plata. La formación del coloide de plata se debe a la reducción parcial que sufre en el catodo a donde es transportada por catóforesis la dispersión de óxido de plata que se forma en el anodo.

4.^a En el anodo, la cantidad de oxígeno desprendida en cada una de estas electrolisis es muy pequeña. El volumen de hidrógeno desprendido es siempre mayor del doble del de oxígeno, a pesar de que en parte el hidrógeno es retenido por los coágulos que sobre el catodo se forman.

5.^a Este hidrógeno tiene la propiedad característica, que no posee el hidrógeno preparado fuera del aparato, de producir sobre la pared interna del tubo en que se recoge y después de cierto tiempo, un espejo de plata de color violeta, debido a la reducción del coloide de plata disperso.

6.^a La dispersión electrolítica incolora originada por electrolisis de agua bidestilada entre electrodos de plata, da lugar, bajo la acción en caliente de unas gotas de solución de formol, a un coloide amarillo de plata. Este coloide se forma por reducción del óxido de plata, sirviendo de gérmenes las micelas o amicrones de plata que por reducción de este óxido se forman en el catodo durante la electrolisis. Cuando faltan

estos gérmenes, como sucede en el anolito puro de una electrólisis no muy prolongada, la formación de este coloide de plata no tiene lugar.

7.^a Los coloides electrolíticos de plata incoloros, en preparaciones ultramicroscópicas, dan lugar a la aparición de micelas visibles en un campo primitivamente obscuro, por condensación de los amicrones dispersos bajo la acción de la luz.

8.^a En la preparación de electrargoles por el método Bredig (chispas sucesivas), la dispersión electrolítica que simultáneamente se forma, es reducida en parte por el hidrógeno producido en la pulverización y da lugar a un coloide amarillo de plata, que se mezcla con el originado por pulverización de color verde-grisáceo. A esta causa deben atribuirse en parte las diferencias de aspecto, color, propiedades, etc., que pueden presentar electrosoles de plata preparados en condiciones aparentemente iguales.

9.^a Del mismo modo que con la plata, se obtienen coloides de mercurio, por electrólisis de agua bidestilada entre electrodos de mercurio; la formación del coloide se debe también a la oxidación del metal del anodo y posterior reducción sobre el catodo de la dispersión de óxido.

10.^a Igualmente, por electrólisis de agua bidestilada entre electrodos de plomo, se pueden preparar dispersiones coloidales de plomo. Sus micelas, que se distinguen perfectamente a simple vista cuando se las ilumina fuertemente, son microcristalinas; al ultramicroscopio se las ve en forma de laminillas delgadas, cuyo contorno es un exágono regular.

Zaragoza, Octubre, 1927.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BREDIG.—Zeitschrift für angewandte Chemie, pág. 951, año 1898, Anorg. Fermente, Leipzig, 1901.
- (2) SVEBERG.—Studien zum Lehre von den Kolloidalen Lösungen. Upsala, 1907.
- (3) P. VITORIA.—La Catalisis química, Barcelona, 1918.
- (4) SVEBERG.—Colloid Chemistry. New York, 1924, pág. 36.
- (5) R. FÜRT.—Kolloid Zeitschrift, T. 34, año 1924, pág. 224.
- (6) A. KUHN y H. PIRSCH.—Kolloidchemische Beihefte. T. 21, año 1925, pág. 94.
- (7) W. PAULI y F. PERLAK.—Kolloid Zeitschrift. T. 39, año 1926, pág. 207.
- (8) DE G. ROCASOLANO.—Constitución química de la micela de los electrosoles de platino. Revista de la Academia de Ciencias. Madrid, 1920.
- (9) LLANAS.—Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas. Vol. I, pág. 182. Vol. III, pág. 65.
- (10) G. REBIÈRE.—Revue Générale des Colloïdes. Año 1924, página 105.
- (11) ARMISEN.—Estudio del transporte eléctrico en los hidrosoles Bredig.—Zaragoza, 1917.
- (12) PIÑERÚA.—Cuestiones Químicas y Pedagógicas.—Madrid, 1925, pág. 280.
- (13) G. REBIÈRE.—Sur la synthèse des micelles argentiques. Rev. Gén. des Coll. Año 1924, págs. 105 y 139.
- (14) W. PAULI y F. PERLAK.—Kolloid Zeitschrift. T. 39, año 1926, pág. 195.
- (15) W. PAULI.—Kolloid Zeitschrift. T. 33, pág. 67. T. 34, página 213, y t. 35, pág. 138.
- (16) RIUS y LLANAS.—Sobre las variaciones de carga eléctrica en los electrosoles de plata. Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas.—Zaragoza, Vol. III, pág. 186.

(17) ARMISÉN.—Estudio del transporte eléctrico en los hidrosoles Bredig.—Zaragoza, 1917, pág. 98.

(18) BILITZER.—Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. T. 35, pág. 1929, año 1902.

(19) LETTEROSER y BAUSCH.—Zeitschrift für Electrochemie. T. 32, año 1926, pág. 87.

(20) E. JIRSA.—Kolloid Zeitschrift. T. 40, año 1926, pág. 28.

(21) P. N. PAWLOW.—Kolloid Zeitschrift. T. 34, año 1924, página 100.

(22) ARMISÉN.—Estudio del transporte eléctrico en los hidrosoles Bredig.—Zaragoza, 1917, pág. 66.

(23) VIGNERON.—Chimie Physique, pág. 122, año 1924.

(24) VENKATARAMAIAH y RAGHAVA-RAO.—Chem. News. T. 127, año 1923, pág. 411.

(25) TREADWELL.—Química Analítica. Año 1921, T. I, pág. 361.

(26) KOLSCHÜTER.—Zeitschrift für Electrochemie. T. 14, página 49, año 1908. Kolloid Zeitschrift. T. 12, pág. 285, año 1913.

Formación electrolítica de un nuevo percuero derivado del ácido sulfúrico

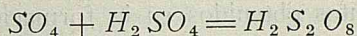
POR A. RIUS Y MIRÓ Y J. J. JIMÉNEZ ARANDA



LA cuestión que va a ser objeto de esta nota, tiene una historia muy larga que marcha paralelamente a la de los radicales. Cuando se creía en la posibilidad de la libre existencia de estos grupos atómicos, se intentó obtener el SO_4 por electrolisis del ácido sulfúrico. Que esta idea no era descabellada lo demuestran los experimentos que vamos a describir, y si entonces los resultados fueron negativos en cuanto al aislamiento del radical, condujeron al descubrimiento y preparación electroquímica de los ácidos per y monopersulfúricos, inaugurando en la Química el capítulo de los percueros.

El fracaso de tantos esfuerzos realizados con el propósito de obtener radicales, hizo abandonar la idea de su existencia independiente, hasta que el químico americano M. Gomberg, en los primeros años de este siglo, logró aislar los triarilmetilos, verdaderos radicales, con átomos de carbono, nitrógeno, etc., sin saturar. En el dominio de la Química Inorgánica, el mismo Gomberg descubrió recientemente el cuerpo ClO_4 , radical del ácido perclórico, y desde este momento ya no cabe dudar de que puedan existir los radicales libres de otros ácidos. Seguramente, la estabilidad de casi todos ellos será muy precaria y, por tanto, se tropezará con muchas dificultades para evidenciar su existencia. Para nosotros la cuestión tiene una importancia capital, porque si

se llegase a demostrar que el proceso anódico en la formación electrolítica de perácidos y de persales consiste en la liberación del radical, la formación de los per y monoper-cuerpos se explicaría con la máxima sencillez por ecuaciones del tipo siguiente:



Es posible que lo llamado por Berthelot (1) ácido persulfúrico, que obtuvo haciendo pasar anhídrido sulfuroso y oxígeno en exceso por un ozonizador a baja temperatura, y al que atribuyó la fórmula S_2O_7 , no sea más que el radical SO_4 impuro. En efecto, F. Meyer, G. Bailleul y G. Henkel (2) que repitieron los experimentos de Berthelot, llegan a la conclusión de que el cuerpo formado en el ozonizador por la acción de la descarga silenciosa sobre la mezcla $SO_2 + O_2$, es más rico en oxígeno que lo correspondiente a la fórmula S_2O_7 y lo consideran como una mezcla o una combinación de SO_3 y SO_4 . En algunos casos, los resultados del análisis cuantitativo conducen a la fórmula S_3O_{11} o sea, $SO_3 + 2SO_4$. Como el cuerpo es sumamente inestable, es muy posible que el producto primario de la reacción sea el SO_4 .

En los últimos de los admirables trabajos publicados por F. Fichter y sus colaboradores (3), de enorme importancia teórica y práctica sobre las oxidaciones provocadas por el fluor, demuestra que cuando este elemento actúa sobre disoluciones acuosas de ácido sulfúrico o de sulfatos, además del per y monoperácido correspondiente, se forma un oxidante inestable que se caracteriza por una serie de reacciones que no poseen ni el ácido persulfúrico ni el de Caro. Por ejemplo, las sales manganosas son oxidadas instantáneamente en frío, transformándose en ácido permangánico. Una reacción análoga tiene lugar con las sales crómicas. El nitrato argéntico, en frío, produce inmediatamente un precipitado de per-

(1) C. R. 86, 20 [1878].

(2) Ber. 55, 2923 [1922].

(3) H. Ch. Ac. 9, 602 [1926]; Id. Id. 10, 553 [1927].

óxido de plata; las disoluciones concentradas de acetato sódico son descompuestas en frío con desprendimiento gaseoso y, por fin, en disolución ligeramente alcalina y en caliente la fenolftaleína forma fluoresceína, reacción esta última que Fichter reputa la más sensible.

Los rendimientos obtenidos en la formación del oxidante inestable son muy pequeños y las disoluciones muy diluídas, pues es difícil pasar de la décimonormalidad. A temperaturas superiores a 20° C el cuerpo se descompone inmediatamente, y en la nevera las reacciones típicas desaparecen a las pocas horas, de modo que, por ahora, no puede pensarse en aislar ni en determinar la fórmula de este poderosísimo oxidante. Fichter supone que se trata del tetróxido de azufre formado por la reacción:

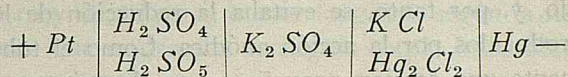


y demuestra que sus reactivos típicos son los mismos que los del ácido persulfúrico de Berthelot.

La tesis tan brillantemente defendida y demostrada por nuestro inolvidable profesor de la Universidad de Basilea, el Dr. Fritz Fichter, según la cual toda reacción producida por medios puramente químicos, puede realizarse también electroquímicamente y viceversa, nos hizo pensar en la posibilidad de que el oxidante inestable, derivado del ácido sulfúrico, que representaremos por "OI", se formase también electrolíticamente, y los experimentos que con esta idea hemos realizado lo demuestran con seguridad. Nuestro trabajo no está más que en sus comienzos. Tenemos un plan vastísimo que exigirá una labor muy larga, por lo cual creemos necesario publicar interinamente estas notas que, en realidad, sólo constituyen un trabajo de exploración y de orientación antes de lanzarnos al estudio metódico de este asunto.

Si el rendimiento de la formación del "OI" mediante el fluor, el más eficaz de los oxidantes, es tan pequeño, debe esperarse que electrolíticamente, en el anodo, que, frente a los percuerpos, actúa casi siempre de reductor, las concentraciones asqueables sean todavía menores, al menos, antes de hallar las condiciones óptimas.

Nuestra experiencia con los métodos electrométricos de análisis nos hicieron pensar que el potencial de un electrodo inatacable sumergido en la disolución del "OI", debe ser mucho más elevado que el correspondiente a los perácidos conocidos del ácido sulfúrico. Para éstos, uno de nosotros (1) ha demostrado que el potencial de la pila



formada por un electrodo de platino sumergido en una disolución de ácido de Caro y de ácido sulfúrico, unido al electrodo normal de calomelanos por una disolución saturada de sulfato potásico, es de 1.078 voltios cuando el ácido monopersulfúrico es, por lo menos, 0,2 normal.

Como veremos inmediatamente, el potencial de una pila análoga sumergiendo el platino en una disolución de ácido sulfúrico recién electrolizada pasa de 1.2 voltios, aproximándose mucho a los 1.3, y mientras subsiste este elevado potencial se pueden observar las reacciones típicas del "OI" que desaparecen en cuanto baja a 1.17 voltios.

Antes de explicar los diferentes motivos que, además de este elevado potencial, demuestran la formación de un nuevo y poderoso oxidante en la electrolisis del ácido sulfúrico, describiremos a la ligera el dispositivo experimental.

Los primeros experimentos fueron realizados separando el ánodo del cátodo por medio de un diafragma de porcelana porosa. Esta separación es indispensable para evitar que el cátodo destruya los productos de la oxidación anódica. Como los diafragmas de porcelana tienen inevitablemente una resistencia eléctrica muy elevada, no podíamos con ellos impedir que la temperatura se elevase rápidamente, ya que, dada la inestabilidad del cuerpo buscado, era necesario operar con una concentración de corriente elevada y, por tanto, con una intensidad considerable. Esto nos obligó a prescindir del diafragma, y para reducir al mínimo la acción reductora del cátodo elevamos en él la densidad de

(1) Véase esta Revista 1927.

corriente todo cuanto se pudo, disponiéndolo, además, dentro de un tubo abierto por los dos extremos, de manera que el hidrógeno se desprendía a la atmósfera sin ponerse en contacto con el electrodo testigo, al que habría despolarizado falseando por defecto su potencial, y sin agitar el resto del electrolito que, mediante este dispositivo se mantenía alejado del cátodo, y, por tanto, se evitaba la reducción de los perácidos producidos por la acción anódica. Como el tubo tenía forzosamente una sección pequeña y, por lo mismo, ofrecía una resistencia eléctrica bastante grande, en su interior era donde se elevaba más la temperatura. Para evitar la calefacción del resto del electrolito, fué preciso hacer pasar por este tubo otro de vidrio atravesado por una rápida corriente de agua, lo que constituía la más eficaz de las refrigeraciones porque actuaba en el lugar de la cuba donde era mayor el desprendimiento de calor. Con este dispositivo conseguimos trabajar durante más de una hora a temperaturas inferiores a $16^{\circ} C$, mientras el agua de la canalización del laboratorio salía a $10^{\circ} C$, a condición de no forzar mucho la intensidad de la corriente eléctrica.

La mayor parte de los experimentos objeto de esta nota fueron realizados con el dispositivo que acabamos de describir. Más adelante, el agua de nuestro laboratorio salía a 18 y $20^{\circ} C$ y ya no fué posible operar como antes. Por otra parte, rodeando el vaso exterior con hielo o con hielo y sal, no se conseguía mantener una temperatura muy baja, porque el calor, como hemos dicho, se producía en el centro de la cuba electrolítica, o sea en el tubo catódico, y a los pocos minutos de poner en marcha el aparato entre el líquido de refrigeración y el ánodo, se establecían diferencias de temperatura superiores a 10 ó $12^{\circ} C$. Todos estos inconvenientes fueron eliminados empleando como cuba electrolítica un recipiente cilíndrico de vidrio de unos 5 cm. de diámetro y 12 cm. de altura, cerca de cuyo fondo tenía soldado un tubo de un centímetro de diámetro. El conjunto formaba un par de tubos comunicantes, uno estrecho, donde se colocaba el cátodo, y otro ancho, en el que estaba montado el ánodo y el electrodo testigo, todo ello sumergido en un recipiente con

la mezcla refrigerante. Este dispositivo resultó muy eficaz, y con facilidad conseguimos con él que la diferencia de temperaturas entre el electrolito y el refrigerante no pasase de dos grados en experimentos prolongados sin interrupción durante varias horas.

Como ánodo se empleó un alambre de platino de 0'5 mm. de diámetro y de mayor o menor longitud, según la densidad de corriente que se deseaba conseguir con la intensidad constante de un amperio.

El electrodo testigo, es decir, aquel cuya f. e. m. se medía para seguir la formación del "OI", era una lámina de platino de unos 3 cm.² de superficie total. Se ensayaron laminillas de platino de diferentes espesores. También se ensayó una lámina de iridio. Este metal nos dió potenciales continuamente crecientes, de manera que cuando un electrodo de platino sumergido en la misma disolución, después de haber marcado potenciales altos atribuibles al "OI" y cuando la descomposición de este cuerpo era ya total, el potencial del electrodo de iridio aún continuaba subiendo. Deducimos de ello que en este metal el potencial de los perácidos del ácido sulfúrico se establece con extraordinaria lentitud, por lo cual no se hicieron con él nuevos experimentos.

Con el platino el potencial tampoco se fija instantáneamente. Si cuando la electrolisis está en marcha se introduce un nuevo electrodo, en pocos minutos su potencial alcanza el mismo valor que tiene el otro introducido mucho tiempo antes. Y las diferencias entre distintos electrodos de platino son siempre inferiores a 10 milivoltios, aunque generalmente la discrepancia es sólo unos dos milivoltios. Si el nuevo electrodo se pone en contacto con una disolución del "OI", sin pasar corriente, el potencial sube con más lentitud y no alcanza el valor correcto hasta al cabo de un tiempo considerable, probablemente porque la concentración del cuerpo activo con el que se ha de establecer el equilibrio es muy pequeña.

La pila cuya f. e. m. se medía estaba constituida por el electrodo de platino sumergido en la disolución electrolizada y un sifón lleno con una disolución molar de sulfato potásico, que establecía el contacto con el electrodo normal de

calomelanos. Las medidas se hacían por el método de compensación.

Como una gran parte de las deducciones de nuestros experimentos están fundadas en el exceso de potencial del electrodo de platino en las disoluciones electrolizadas, sobre el que tiene en los perácidos conocidos del ácido sulfúrico, y como durante la electrolisis se desprende ozono abundantemente, creimos necesario comprobar que este cuerpo es incapaz de producir potenciales altos, lo cual, indirectamente, se deduce ya de que la aparición de éstos depende de las condiciones en que se trabaja, en tanto que el ozono se desprende siempre muy abundante. Por una disolución de ácido persulfúrico se hizo pasar una corriente de oxígeno ozonizado obtenido electrolíticamente. Dentro de la disolución se sumergió un electrodo de platino y se formó una pila con el electrodo normal de calomelanos. La f. e. m. de esta pila, antes de que por ella pasase ozono, era de 0,214 voltios. Al cabo de una hora y media de actuar el oxígeno ozonizado bajó a 0,210, para permanecer sensiblemente constante. Estos resultados prueban que el ozono actúa despolarizando de una manera análoga al agua oxigenada.

Para que se vea cómo varía el potencial del electrodo durante la electrolisis y después de ella, exponemos a continuación las medidas realizadas, electrolizando con la densidad anódica de 0,7 amperios por cm.² una disolución que contenía 400 grs. de ácido sulfúrico por litro. Temperatura, 11° C. Intensidad de la corriente, un amperio.

FORMACIÓN

Tiempo minutos:	Voltios
0	0,424
2	0,798
5	1.096
10	1.146
20	1.199
26	1.214
35	1.222
45	1.225
56	1.228

Se interrumpe la corriente y el "OI" va descomponiéndose:

0	1.228
58	1.218
65	1.214
85	1.185
105	1.145
135	1.127
20 horas	1.140
44 "	1.140

El análisis de la disolución electrolizada demuestra la presencia en ella de los ácidos persulfúrico y monopersulfúrico. El potencial 44 horas después de la electrolisis es todavía unos 70 milivoltios superior al que nosotros hemos observado con disoluciones mucho más concentradas de ácido de Caro; sin embargo, no nos atrevemos a afirmar que, al cabo de tanto tiempo, subsista el "OI", porque nos falta estudiar cómo puede modificarse el electrodo de platino introducido un par de días en las disoluciones de ácido de Caro obtenidas químicamente. Lo que sí podemos afirmar es que cuando el potencial desciende por debajo de 1,18 voltios, todas las reacciones típicas del "OI" desaparecen, y, por tanto, que con el voltaje 1,14 sólo pueden existir trazas de este cuerpo.

Durante la electrolisis el potencial sube hasta alcanzar un valor máximo, que en algunos casos se mantiene durante bastante tiempo, pero que generalmente baja algo al prolongar la acción de la corriente. A continuación copiamos los resultados del experimento núm. 20, en el que se observa este descenso. Densidad anódica de corriente, 12'7 amperios/cm.² Temperatura, 12,5° C. Intensidad, un amperio. El electrolito contiene 130 grs. de ácido sulfúrico por litro.

FORMACIÓN

<u>Tiempo (minutos)</u>	<u>Voltios</u>
0	0,696
8	1.230
30	1.258
45	1.263
55	1.263
111	1.244 (Se interrumpe la corriente.)

A los quince minutos el sulfato manganoso da una reacción débil. A los treinta minutos es ya muy intensa. En cambio, cuarenta y cuatro minutos después de interrumpir la electrolisis, cuando el potencial ha descendido a 1.222 voltios, esta reacción vuelve a ser muy débil.

Insistamos ahora en los reactivos del "OI", empezando por advertir que las disoluciones obtenidas electrolíticamente por nosotros son mucho menos concentradas que aquellas en las que F. Fichter descubrió las reacciones características. Cabe también que nuestro "OI" no sea el mismo que este autor representa por "VO", obtenido por la reacción del fluor sobre disoluciones de ácido sulfúrico y de sulfatos. Las reacciones obtenidas con los productos electrolíticos son siempre débiles y, por tanto, no puede extrañar que hayan sido inútiles cuantos ensayos hemos realizado para determinar cuantitativamente el "OI", aunque tenemos la esperanza de alcanzarlo algún día.

Añadiendo una disolución concentrada de acetato potásico ligeramente acidulada con ácido acético a las disoluciones del "OI" se observa siempre un ligero desprendimiento gaseoso. Esta reacción no la consideramos muy segura porque en las disoluciones recién electrolizadas se desprende continuamente oxígeno ozonizado, desprendimiento que se acelera cuando se agita el líquido y, por tanto, al adicionar cualquier reactivo.

La transformación del ión Cr^{+++} en ácido crómico ha sido poco ensayada por nosotros y no se han podido obtener resultados claramente positivos. Lo mismo debemos decir de la formación de fluoresceína a partir de la fenolftaleína; operando tal como indica Fichter se obtiene una disolución amarilla sin fluorescencia.

El sulfato manganoso (disolución de $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ al 1 %) nos ha dado la coloración del ácido permangánico siempre que el potencial del electrodo de platino era superior a 1,2 voltios. Esta coloración aparece instantáneamente. Sabido es que el ácido persulfúrico en caliente también la pro-

duce en presencia de iones *Ag*. *A. Travers* (1) demostró que la mezcla de persulfatos y ácido fluorhídrico, en frío, transforma también las sales manganosas en ácido permangánico, pero la reacción es lenta. Nosotros, con una mezcla de ácido de Caro y de ácido persulfúrico preparada por procedimientos puramente químicos, en presencia del sulfato manganoso hemos observado una ligera coloración roja que sólo aparece al cabo de muchas horas. Siendo los ácidos per y monopersulfúricos lo más abundante en las disoluciones electrolizadas, este ensayo demuestra que la reacción del ácido permangánico sólo puede considerarse como prueba segura de la existencia del "OI" si la coloración aparece instantáneamente. En cambio, el ensayo con nitrato argéntico de la mezcla obtenida químicamente dió resultados completamente negativos aun después de 48 horas, mientras que en presencia del "OI" aparece una coloración parda debida al peróxido de plata. La reacción es instantánea en las más concentradas disoluciones de "OI" obtenidas por nosotros, pero con las diluídas tarda algunas horas a aparecer la coloración.

Veamos ahora cómo influyen en la formación del "OI" los diferentes factores que intervienen en las oxidaciones electrolíticas. En primer lugar, hay que tener en cuenta la enorme importancia de la temperatura, ya señalada por *Fichter* al hacer actuar el fluor sobre el ácido sulfúrico. Por encima de 15°C. el potencial del electrodo testigo no alcanza nunca 1,2 voltios y las reacciones del "OI" son siempre negativas. Operando con una disolución que contenía 180 gramos de ácido sulfúrico por litro, con la densidad anódica de corriente de 12'7 amperios por centímetro cuadrado a la temperatura de 13°C. el potencial máximo es de 1.260 voltios en tanto que a — 2°C. se alcanzan 1.286 voltios y en este último caso los reactivos del "OI" se manifiestan mucho más energicamente. Entre 12 y 15° la influencia de la temperatura es tan grande que medio grado de diferencia se aprecia claramente, tanto en el potencial máximo alcanzado como en el tiempo que transcurre hasta llegar a él.

(1) *Bl* [4] 37, 456 [1925].

Los datos contenidos en el cuadro siguiente demuestran que la densidad anódica de corriente ha de ser elevada.

Núm del experimento	Densidad de corriente	Potencial máximo	Temperatura
8	0,7 amp./cm ²	1.182	13°C.
5	6,	1.216	"
13	12,7	1.270	"
19	25	1.256	15°C.

Todos estos experimentos fueron realizados con ácido sulfúrico al 18 % y con la intensidad de un amperio. El potencial parece pasar por un máximo para la densidad de 12,7 amp./cm.², pero debe tenerse en cuenta que en el experimento 19, con 25 amp./cm.², la temperatura fué dos grados mayor, lo cual puede haber sido la causa de que el rendimiento en "OI" disminuyese.

Los experimentos realizados hasta ahora sobre la influencia de la concentración del ácido sulfúrico electrolizado son poco concluyentes y parecen demostrar que entre 130 y 400 gramos de H_2SO_4 por litro el potencial máximo depende tan poco de la concentración que las variaciones observadas pueden muy bien ser debidas a pequeñas diferencias inevitables en la temperatura.

Como es sabido, la presencia de fluor en el electrolito favorece la mayor parte de las oxidaciones electroquímicas y esta influencia favorable es tanto más sensible cuanto más difícil es el papel oxidante del ánodo, hecho que se repite una vez más en la formación del "OI". En efecto, a 75 cc. de una disolución que contenía 180 grs. de ácido sulfúrico por litro se le añadió 0'5 grs. de fluoruro potásico y se hicieron dos electrolisis con las densidades de corriente 0,7 y 6 amp./cm.². Los resultados pueden verse en el cuadro siguiente, donde, para facilitar la comparación, se han incluido los experimentos análogos en ausencia de fluor.

Núm. del experimento	Fluor	Potencial máximo	Densidad de corriente
8	sin fluor	1.176	0,7 amp./cm ²
12	con fluor	1.236	" "
5	sin fluor	1.216	6 "
11	con fluor	1.191	" "

La influencia del fluor se observa muy bien con la densidad de corriente 0,7 amp./cm² que en ausencia de este cuerpo no permite llegar al potencial del "OI". En cambio, para las densidades elevadas, cuando el "OI" se forma sin dificultad, el fluor no hace aumentar el rendimiento.

Zaragoza, Julio 1928.

LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA DE LA
ESCUELA INDUSTRIAL.

Reflexiones sobre la labor científica
del R. P. Longinos Navás, S. J.



Homenaje
al cumplir los 70 años de su vida

Labor científica

del R. D. Fernando Alvarez S. J.



Homage

to fulfill the 70 years of his life

Reflexiones sobre la labor científica del R. P. Longinos Navás, S. J.



En la obra científica realizada por el R. P. Navás, culmina una voluntad puesta al servicio de la Ciencia española, y una inteligencia preclara que cultiva la verdad y es hostil a cuanto pueda retrasar la purificación de la vida.

Considerados en conjunto los trabajos entomológicos que ha realizado, muestran la enorme riqueza de nuestra fauna ibérica, cuyo catálogo se ha enriquecido con gran número de especies desconocidas antes y descritas hoy detalladamente, gracias a la admirable labor que representa la enumeración que sigue, de las publicaciones entomológicas del Padre Navás.

El estudio morfológico de la inmensa variedad de insectos que embellecen nuestros campos, es en la Biología el difícil y paciente estudio preliminar indispensable para iniciar investigaciones en otros sectores de las Ciencias biológicas, que hacen concebir hoy fundadas esperanzas de que en algún día, pueda llegar el hombre a conocer en sus características generales, la obra maestra de la Creación: la vida.

En Biología, como en todas las ciencias que estudian bajo los más variados aspectos los seres creados, precede un período descriptivo, y la doctrina que poco a poco el trabajo del hombre va constituyendo, tiene como base la observación y la descripción de los seres que son objeto de su estudio. Es garantía del éxito de futuros trabajos, que las descripciones se funden en hechos bien observados, y quien las

realiza, ha de poseer una extensa cultura y la documentación precisa, para que su labor pueda ser utilizable. Los entomólogos de los países cultos reconocen la autoridad del P. Navás en estos estudios, y no sólo comunican con él los trabajos que realizan, sino que en muchas ocasiones le consultan para la más acertada clasificación de algunas especies. Todo esto representa para el P. Navás no un éxito personal (aunque lo es), sino un reconocimiento que le satisface, del valor de la Ciencia española.

Aunque ha sido la Entomología el sector de las Ciencias biológicas más cultivado por el P. Navás, no ha dejado por ello de investigar con éxito en otros sectores, y sus numerosas publicaciones de Biología general, Zoología, Botánica, Geología y Agricultura que en las notas bibliográficas que siguen van catalogadas, son prueba evidente de su extensa cultura y de su admirable laboriosidad. Destacan entre estos trabajos por su valor científico, a juicio nuestro, los geológicos, pero también sus interesantes trabajos sobre plagas del campo, muestran acertadas aplicaciones de la Entomología a la práctica agrícola.

Hay un aspecto de la labor científica del P. Navás que no expresa el índice de sus publicaciones, pero que le enaltece grandemente: es su labor pedagógica, que no puede silenciarse al referir su obra científica, porque representa una labor trascendental, la preparación de jóvenes inteligencias, despertando en ellas con el ejemplo, que es maestro por excelencia, la afición a la ciencia y al trabajo.

En los científicos, tanto como su propia labor, ha de estimarse su aptitud para formar discípulos, que no todos los profesionales de la Ciencia poseen; es obra del mayor valor moral social y patriótico, formar discípulos que colaboren primero y que después continúen la labor del maestro. Se cuentan por centenares los discípulos del P. Navás que realizaron excursiones recogiendo ejemplares de insectos, de plantas o de fósiles, que después de estudiados clasificaban escuchando las sabias lecciones de su maestro, despertando en ellos el deseo de conocer y de indagar sobre la obra espléndida del Supremo Hacedor. Muchos de sus discípulos, orien-

taron su vida a distintas actividades, pero conservaron siempre una sólida cultura biológica y algunos de ellos son hoy naturalistas muy distinguidos. No figuran, pues, en el índice de los trabajos de investigación científica del P. Navás, sus muy importantes trabajos de investigación pedagógica que durante muchos años ha realizado en el Colegio del Salvador de Zaragoza y en algunas Academias y sociedades sabias, formando intelectualmente a sus jóvenes discípulos o despertando en sus oyentes, ideas que fueron el germen de nuevos trabajos. Este es un aspecto interesantísimo de la personalidad científica del P. Navás, que ha rendido un valioso servicio a la cultura patria.

Pero la vida de un hombre inteligente y de corazón no se llena si su actividad se dedica solamente a una disciplina, ni aun cuando ésta sea Ciencia humana en orden tan elevado, que lleguen a gustarse las mieles de la investigación científica, fuente viva de verdad y de poesía. El corazón humano necesita más; las necesidades espirituales del hombre exigen más; hecha la dedicación de la vida a una labor científica solamente, podrá llegar a formarse un sabio, dando a este concepto el sentido normal de suficiencia por determinada disciplina, pero no llega a formarse un hombre equilibrado y dispuesto para el máximo rendimiento.

Por esto vemos que muchos científicos sienten especial predilección por una forma de las Bellas Artes y la cultivan con entusiasmo; otros, colaboran en obras sociales, haciendo bien a sus semejantes, y otros elevan sus pensamientos hasta las más altas regiones, hasta la Verdad absoluta, ofrecen al Supremo Bien todas sus actividades y vigiliando y cada paso que avanzan en el estudio de los seres creados, lo expresan en forma de un himno al Creador, que quiso hacerse Hombre para que pudiéramos comprenderlo.

El P. Navás ha dedicado una buena parte de su vida a su labor científica, pero las más selectas actividades de su espíritu, las puso de manifiesto en sus escritos ascéticos publicados en numerosos y piadosísimos libros y folletos de devoción, que en el catálogo de sus publicaciones van enumerados. De su actividad espiritual nos da idea el hecho de

que después de compuesta en 7 de Marzo del año actual la lista de sus publicaciones, en Mayo publica un nuevo libro de 208 páginas, editado en Barcelona, que titula "Lecturas piadosas sacadas de las obras del Venerable Tomás de Kempis", obra que desde su publicación tengo sobre mi mesa de trabajo, y alguna vez leo con provecho espiritual.

Y toda esta labor ha sido realizada por el P. Navás con una humildad verdaderamente jesuítica, practicando la aspiración que se lee en la pág. 68 de su más reciente libro: "dichosa el alma que se esfuerza en renunciar a todas las cosas que parecen florecer en la sombra de esta vida"

El R. P. Sala de Castellarnau, tuvo la feliz idea de hacer en forma de nota bibliográfica, una recopilación de las publicaciones hechas por el P. Navás. para celebrar el 70 aniversario del natalicio de su maestro de Entomología; la Academia de Ciencias de Zaragoza honra su Revista publicándola y me hizo el gratísimo encargo de expresar, en nombre de todos los que formamos esta Corporación, el respeto y el cariño que nos inspira la personalidad bien destacada de nuestro dignísimo Vicepresidente y el agradecimiento de la Academia, por la labor asidua y siempre bien dirigida con que el P. Navás enaltece nuestras tareas.

ANTONIO DE GREGORIO ROCASOLANO.

POR VIA DE PROLOGO

Cumpliendo el R. P. Longinos Navás, S. J., el 7 de Marzo setenta años de edad, no encuentro otro modo de festejar al que fué nuestro maestro de Entomología, que recopilando todos sus escritos, así ascéticos como científicos, que ha publicado y de que tengo noticia.

No me entretendré en panegirizar, con la brillantez de altisonantes párrafos, sus constantes y profundos estudios sobre ortópteros, quernetos, neurópteros y líquenes, sino que presento hoy al mundo científico, sobre todo a la legión de sus amigos naturalistas, la evidente prueba de la labor llevada a cabo por el ilustre jesuíta. Sus libros y folletos de devoción suman **más de 70**. Los de Historia Natural y Ciencias afines pasan de **600**, de los cuales **más de la mitad** versan sobre Neurópteros, su especialidad. Las críticas de libros ascienden a más de **1.000**.

Creemos que con nuestro trabajo queda más completado el catálogo de la Biblioteca de la R. Academia de Ciencias y Artes de Barcelona, publicado en 1913, que menciona hasta aquella fecha 102 de las publicaciones científicas del reverendo padre Longinos Navás, que en ella estaban.

Quiero terminar estas líneas con las autorizadas palabras de un naturalista, que resumen todo lo dicho.

“Si los entomólogos venideros verifican y comprueban de nuevo sus especies, el nombre NAVÁS figurará en primera línea en las avanzadas de la Entomología. En sus correrías por los Pirineos, he sido testigo cómo él y otros desafiaban la misma agilidad de los rebecos en las profundas simas de los Pirineos.—*M. V.*”

Bandra (Bombay), 7-II-1928.

IGNACIO SALA DE CASTELLARNAU, S. J.

Bibliografía ascética ⁽¹⁾

(RECOPILADA POR IGNACIO SALA, S. J.)

I. SAGRADO CORAZON DE JESUS

1881. Mensis Junii Sacratissimo Jesu Cordi dedicatus. (Páginas 166, en Litografía, Dertusæ.)
1886. Gozos al S. Corazón de Jesús. Manresa. (Hoja volante.)
1895. Flores de Junio para obsequiar al S. Corazón (2), 15 páginas. (Liber. Catól. Pino, 5. Barcelona.)
1897. Cinco súplicas al S. Corazón de Jesús. (Hoja volante. Tipogr. Catól. Pino, 5, Barcelona.)
1897. El devoto del Sagrado Corazón de Jesús, 202 págs. (Barcelona. Libr. Tipogr. Catól. Pino, 5.)
1897. Tesoro del alma devota del Sagrado Corazón de Jesús (3), 432 págs. (Zaragoza. Cecilio Gasca, plaza de La Seo, núm. 2.)
1899. Mes de Junio dedicado al Sagrado Corazón, 3.^a edición, compendio de 18 págs. (Tip. Comas Hnos. Pilar, 1. Zaragoza.)
1912. Pro Christo Homenaje-Recuerdo de "El Propagador del Santo Cristo de Balaguer", con motivo de

(1) Aludiendo a su vida de asceta dijo un poeta: "Pero todo a la ciencia no lo fia—Que la Virgen María—Al partir para Francia le bendijo—Y escribe libros para que le recen—Y que el dulce amor merecen—Del Corazón Sagrado de su Hijo." (Véase "El Salvador". Junio 1925, pág. 116.)

(2) En 1889 se hizo la tercera edición. (Tipogr. de Comas Hnos. Pilar, 1, Zaragoza.)

(3) Este libro ha tenido mucho éxito, pues en 1898 se hizo la segunda edición, en 1900 la tercera y en 1924 la cuarta.

las fiestas de restauración del Santuario. (Manresa. Imprenta de San José. Vda. e Hijo de Torrella.)

1912. La lanzada. (Artículo.)
1920. Maravillas en la muerte del Redentor (Rev. "El Pilar", pág. 108. Zaragoza. Abril.)
1926. Las insignias del Sagrado Corazón. (Rev. "El Pilar", pág. 371. Junio.)

II. SAGRADA EUCARISTIA

1898. Visitas al Santísimo para cada día de la semana. Modo de recibir los Sacramentos y de oír la santa misa. 82 págs. (Zaragoza. Libr. Cecilio Gasca, plaza de La Seo, 2.)
1914. Visitas al Santísimo, acomodadas al plan de los Ejercicios Espirituales de San Ignacio, traduc. por el R. P. Longinos Navás, S. J. 128 págs. (Barcelona, Tipografía Catól. Pino, 5.)
1916. Hermoso ejemplo de comunión frecuente. (¿Revista?)
1921. Pláticas de comunión. (I, págs. 741-43. II, páginas 820-23. III, págs. 415-22.) Rev. "Sal terræ".
1921. Cien flores eucarísticas, 114 págs. (Administr. "Sal Terræ", Apart. 387, Santander.)
1925. Eucarísticas. (12 artículos. Véase el "Semanario Católico de Reus", 1925.) (1).
1925. Breve mes Eucarístico, tomado de "Cien flores eucarísticas", 48 págs. (Librería de Cecilio Gasca. Coso, 31, Apart. 164, Zaragoza.)

(1) Ha seguido publicando al menos uno cada mes.

1926. Eucarísticas. (Otros 12 artículos. Véase el "Semanario Católico de Reus".)
1927. Eucarísticas. Jueves Santo. (pág. 191. 2 Abril. "Semanario Católico de Reus".)

III. LA SANTISIMA VIRGEN MARIA

1896. Mes de Mayo dedicado a la B. Virgen María. 18 páginas. (Tip. Catól. Pino, 5, Barcelona.)
1897. El congregate de la Virgen Santísima. 144 págs. (Zaragoza. Tip. de Comas Hnos. Pilar, 1 y 40.)
1899. El Devoto de la Sacratísima Virgen María. 162 págs. (Zaragoza. Librería de Cecilio Gasca, plaza de La Seo, 2.)
1899. Visitas a la Sacratísima Virgen María, sacadas de "El Devoto de la Virgen María", 32 págs. (Zaragoza, Cecilio Gasca, plaza de La Seo, 2.)
1904. Una corona a la Inmaculada (1). (Razón y Fe, Dic. número extraordinario.)
1905. Eucologio Mariano. Devociones escogidas para las jóvenes devotas de María Inmaculada. 160 págs. (Zaragoza. Tip., Enc. y Libr. de A. Uriarte. Pilar, número 1.)
1905. Mes de María, 30 págs. (Gustavo Gili, Edit. Calle Univers., 45, Barcelona.)
1905. Eucologio o Devocionario escogido de la Inmaculada Concepción, por el P. H. W., S. J. Traduc. y acomodado a los españoles por el P. L. N. 268 páginas (Soc. de S. Juan Evangelista Desclée, Lefebvre y C.^a Tournai (Bélgica).

(1) Es un artículo de 27 páginas, muy curioso, pues ve en algunos animales, plantas y metales un emblema de las virtudes de Ntra. Sra. la Virgen María.

1912. Práctica piadosa para recitar el rosario, publicado en francés por el P. E. Malou, S. J., y traducido por el P. L. N. (Tip. Católica; Barcelona.)
1918. Novena a Ntra. Sra. de Escabué, patrona de Hecho (Huesca). 16 págs. (Zaragoza. Tipogr. "La Editorial". Coso, 86.)
1922. Perla de la Congregación de las Hijas de María del Carmelo. 18 págs. (Tip. Gambón, Zaragoza.)
1927. Día de la Virgen de los Desamparados. ("Semana-rio Católico de Reus". Mayo, 1927.)
1927. Purificación de Ntra. Señora. ("Semana-rio Católico de Reus". Enero, pág. 57.)
- ? Catecismo del Magnificat. Excelencia y frutos de este cántico de la Virgen (Santiago). (Hoja volante.)

IV. SAN JOSE

1897. El devoto del Glorioso Patriarca San José. 157 páginas (Libr. y Tipogr. Catól. Pino, 5.)
1898. Visitas a las Imágenes de San José, dispuestas para cada día del mes. Dos edic., 34 págs. (Libr. y Tipografía Catól. Pino, 5.)
1927. Festividad de San José ("Semana-rio Católico de Reus". Marzo, pág. 153.)
1927. Panegírico del Glorioso Patriarca San José. (Sal Terræ". Marzo, núm. 3, págs. 161-65.)

MISCELANEA

1903. El Hogar del Católico, 61 págs. (Administr. del Apostolado de la Prensa. Plaza de Santo Domingo, 14, bajo, Madrid.)

1904. El espíritu del Católico. (Apostol. de la Prensa.)
1905. La fe del Católico. (Apostol. de la Prensa. CLXI, Mayo.)
1905. Ramillete de Dictámenes Espirituales propios para los días de retiro. 27 págs. (Barcelona. Gustavo Gili, Edit. Calle Univers., 45.)
1907. La Joya de más valor (ascético). (Pág. Escolar. Dic. página 177, núm. 43.)
1907. El jumento de Belén (Esperanzas).
1907. Sentimientos coloreados (Esperanzas).
1907. Cura de los ladrones (Esperanzas).
1907. El feminismo en aumento, etc. (Esperanzas).
1908. Poesía de la Muerte. ("El Pilar", Zaragoza.)
1908. Un ángel más (Ibíd.).
1908. La perfección del Católico. (Apostol. de la Prensa. CXCIV, Marzo.)
1913. Flores del Cielo. Sentimientos Espirituales del Reverendo P. Claudio de la Colombiere, S. J., traducido del francés y dispuesto en nuevo orden por el R. P. Longinos Navás. 176 págs. (Tipogr. Católica. Calle Pino, 5, Barcelona.)
1919. Jubileo y Primicias. ("El Salvador". Julio, página 172.)
1921. El primer Congreso de los católicos Japoneses. (Revista Filipinas, págs. 51-53.)
1926. Invoquemos al P. Pignatelli. ("El Salvador", páginas 223-25. Dic.)
1927. Carnaval. ("Semanario Católico de Reus". Febrero, página 88.)
1927. Los niños a Cristo. ("Semanario Católico de Reus", Enero.)
-

Bibliografía Naturalística

(RECOPIADA POR EL P. IGNACIO SALA, S. J.)

I. ENTOMOLOGIA.—NEUROPTEROS (1)

1900. Neurópteros del Montseny y algunas costumbres de las Hormigas y Hormiga-Leones. (B. Soc. Española H. N.)
1901. Notas Neuropterológicas.
I.—*Ascalaphus Cunii* Sélys.
II.—*Ascaláfidos* de España.
III.—El género *Chrysopa* en España.
IV.—Pérlidos de España.
(Bol. Inst. Catalana d'Historia Natural (2), página 19; N. 6, pág. 1-7.)
1902. Fauna entomológica de Brihuega (Prov de Guadaluajara). (Bol. Soc. Aragonesa (3) de H. N., páginas 1-12.)
1902. Notas entomológicas. (B. Real Soc. Española de Historia Natural, págs. 1-4. Junio.)
1903. Notas entomológicas. XI. Algunos insectos nuevos o poco conocidos. (B. R. Soc. Esp. H. N. Febr. Páginas 1-8.)
1903. Diláridos de España. (Memor. R. Acad. de Ciencias y Artes de Barcelona (4). V. IV. N. 28, pág. 37.)

(1) Comienzo por los Neurópteros, por ser la especialidad del R. P. Longinos Navás, S. J. Los autores que gozan de más reputación, muchos de ellos conocidos de él personalmente o por carta, son: Pictet, Lacroix, Banks, Mac Lachlan, Edm. de Sélys Longchamps, Rambur, Van der Weele, Hagen, M. Philip, P. Cavert, Klapalek, M. Petersen, M. Alex, Pongratz, Kempny, M. Okamoto, etc.

(2) Colabora frecuentemente en este Boletín y es socio de esta Institución.

(3) Este Boletín fué fundado por el R. P. Navás en 1902.

(4) El R. P. Navás es correspondiente de esta Acad. de Ciencias y Artes de Barcelona.

1903. Conservación y preparación de Neurópteros. (Boletín Soc. Arag. C. N., págs. 1-3.)
1903. Algunos Neurópteros de España, nuevos. (B. S. Aragonesa, págs. 1-11. Abril.)
1903. Neurópteros Prosostomios. (Rev. Portuguesa "Broteria") (1).
1904. Notas Neuropterológicas. (Extracto del B. I. Catal. Historia Natural, segunda Época, págs. 6-19.)
1904. Instrucciones para la conservación y preparación de Neurópteros. (Rev. Chilena de H. N. Año VIII, 1904, págs. 23-25.)
1904. Notas Zoológicas. I. Las Chrysopas de Chamartín de la Rosa (Madrid). (Bol. Soc. Aragonesa Ciencias Naturales, págs. 1-10.)
1904. Notas entomológicas. II. Neurópteros de la Provincia de Barcelona. (B. S. Arag. C. N., págs. 10-16.)
1904. Notas entomológicas. III. Algunos insectos de Kurseong en la cordillera del Himalaya. (Bol. Soc. Arag. C. N., págs. 16-22.)
1905. Catálogo descriptivo de los insectos Neurópteros de los alrededores de Madrid. (Rev. R. A. de Cienc. Exactas, Físicas y Naturales de Madrid (2). (T. II. N. 4, págs. 1-54. Mayo.)
1905. Observaciones sobre el orden de los Neurópteros. Memor. de la R. A. de C. y Art. de Barcel. Vol. V. N. 13, pág. 189.)
1905. Notas Neuropterológicas. VI. Neurópteros de Montserrat (Extracto del B. I. Catal. H. N. págs. 1-11.)
1905. Notas Zoológicas. VII. Insectos Orientales, nuevos o poco conocidos (Bol. Soc. Arag. C. N. 3-9.)
1905. Notas Neuropterológicas. VIII. Un Odonato de interesante historia "Selysiotthemis nigra" V. de L. (Éxtr. B. I. Catal. H. N. págs. 1-6.)

(1) Verá el lector que el R. P. Navás escribe en esta revista portuguesa frecuentemente, de la que son alma y vida sus dos amigos y hermanos en Religión, reverendo P. Tavares, su fundador, especialista en zoocécidias (insectos gálicos), y reverendo P. Luisier, especialista en muscíneas.

(2) El R. P. Navás es correspondiente de esta R. Academia de Cienc. Exactas, Físicas y Naturales de Madrid.

1905. Notas Entomol. XII. Neurópteros de Pozuelo de Calatrava (C. Real). (B. R. Soc. Esp. de H. N., páginas 503-509. Dic.)
1906. Notas Entomológ. XIII. Sobre una pequeña colección de Neurópteros de Italia reunida por el Profesor F. Silvestri. (B. R. Soc. Españ. H. N., páginas 101-102. Febrero.)
1906. Tres Neurópteros nuevos de España. (Soc. Arag. C. N. págs. 134-37.)
1906. Sur quelques névroptères et orthoptères de Belgique (1). (R. Mens. de la Soc. Entomol. Namuroise.)
1906. Catálogo descriptivo de los Insectos Neurópteros de las Islas Canarias (Rev. R. A. de C. Exact. Fís. y Nat. de Madrid. T. IV. N. 6, págs. 5-24. Junio.)
1906. Neurópteros de España y Portugal (Sep. da Broter. Ser. Zool. Vol. V., pág. 145.)
1907. Neurópteros de España y Portugal. (Broter. Ser. Zool. Vol. VI.)
1907. Algunos Neurópteros y Ortópteros nuevos de Montserrat (Barc.) y el Miracle (Lérida) (Rev. Montserratina, págs. 48-51. Febrero.)
1907. Sur quelques changements de noms génériques de Névroptères et Orthoptères. (Rev. Mens. de la S. Entomol. Namuroise. N. 1 y N. 2.)
1907. Renglones de Historia Natur. X (2). La Hormiga-León. (Páginas Escolares. Octubre.)
1907. Neurópteros nuevos de Montserrat (Rev. Montserratina, págs. 1-2. Dic.)
1907. Notas Zool. Insectos nuevos o recientemente descritos de la Península Ibérica. (Extr. del B. Soc. Arag. C. N. T. VI. N. 8-10. Nov.-Dic.)
1907. Tricópteros nuevos. (Bol. R. S. Españ. H. U., páginas 397-400. Dic.)
1908. Neurópteros nuevos. (Memor. R. A. C. y Art. de Barcel. Vol. VI. N. 25., págs. 401-23.)

(1) Es socio honorario de la Société Entomologique Namuroise.

(2) En la misma revista los nueve artículos precedentes.

1908. Nuevo tricóptero de España (B. R. S. Españ. H. N., págs. 193-94. Abril.)
1908. Descripción de una especie de Tricópteros (Rev. Chilena H. N. A. XII, págs. 64-65.)
1908. Neurópteros de España y Portugal. (Separata da Broteria. Ser. Zool. VII.)
1909. Les Rhabdides du Musée de París. (Ext. Annl. Soc. Scient. Bruxelles (1), pág. 143. Janvier.)
1909. Catalogue des Rhabdides des collections du Muséum. (B. du Muséum H. N. N. 7., pág. 450.)
1909. Notas Neuropterológicas. IX. Mirmeleónido nuevo de Madagascar (Extrct. Bol. I. Catal. H. N., págs. 1-2.)
1909. Notas Neuropterológicas. X. Sobre Ascaláfidos (Extract. B. I. Cat. H. N., págs. 1-6.)
1908. Sur une Chrysopa nouvelle d'Espagne (Deutsch. Entom. Zeitschr., págs. 793-94.)
1909. Neurópteros de Siria (Beyrouth) (Rev. Portug. Broteria, págs. 1-5.)
1909. Hémérobides nouveaux du Japon. (Rev. Russe d'Entom. N. 4, págs. 395-98.)
1909. Neurópteros nuevos de la fauna ibérica (Memor. 1.^{er} Congr. Natur. Españ., págs. 143-58. Marzo.)
1909. Sur deux Hémérobides nouveaux. (Annal. Soc. Scien. Bruxelles. Session du 22 Avril, pág. 215.)
1909. Monografía de los Diláridos (2) (Mem. R. A. C. y Art. Barc. Vol. VII. N. 17, págs. 619-71.)
1909. Nouvelles chasses de Névroptères en Belgique. (R. Mens. Soc. Ent. Namur. N. 3, págs. 273-77. Nov.)
1909. Panorpides du Japon. (Rev. Russe d'Entom. (3., N. 3, págs. 273-77. Nov.)
1909. Neurópteros de los alrededores de Madrid (Rv. R. A. C. Ex.-Fís.-Nat. de Madrid, pág. 2. Dic.)

(1) Es miembro numerario de la Société Scientifique de Bruxelles.

(2) Según afirma el mismo R. P. Navás, S. J., en otro artículo posterior, "mi colección de Diláridos es la más rica que existe".

(3) Es correspondiente de la Société Entomologique de Russie.

1910. Osmylides exotiques nouveaux (Ext. Ann. S. Scient. Bruxelles, 27 Janvier, pág. 188.)
1910. Ascaláfidos Sudamericanos (Rev. Broteria, páginas 203-231.)
1910. Crisópidos nuevos. (R. Broteria, págs. 38-59.)
1910. Tres Neurópteros nuevos de Montserrat. (R. Montserratina, págs. 1-2.)
1910. Coniopterígido nuevo de Montserrat. (R. Montserratina, págs. 150-51. Abril.)
1910. Monografía de los Nemoptéridos (Mem. R. A. C. Art. de Barc. Vol. VIII. N. 18, págs. 341-08.)
1910. Hemeróbidos nuevos. (Broter., págs. 69-90. Abril.)
1910. Observaciones sobre algunos órganos de las alas de los Neurópteros. (Broteria, pág. 99. Mayo.)
1910. Perlinos de España. (Congreso de Granada, Mayo.)
1910. Chrysopides nouveaux. (Ann. S. Scient. Bruxelles, 1910-11, 2.^{me} fascicule.)
1910. Neurópteros del Brasil. (R. Museu Paulista. Vol. VIII. Julio, págs. 476-81.)
1910. Nueva especie de Neurópteros. (Rev. Chilena H. N. Año XIV, pág. 70.)
1910. Névroptères nouveaux de l'Orient. (R. Russe d'Entom. T. X. N. 3, págs. 190-94.)
1910. Insectos Neurópteros nuevos (1). (Abdruck aus den Verhandlungendes VIII. Internationalen Zoologen-Kongresses zu Graz. Vol. 15-20. August, págs. 747-51.)
1910. Ascalaphides nouveaux. (Sonder-Abdruck aus dem XXVIII Jahrgange des Entom. Rudschau, p. 12.)
1910. Névroptères des bords de la Meuse et de la Molignée (Namur). (R. Soc. Entomol. Namur. Octob.)
1910. Névroptères nouveaux de l'Amérique du Nord. II Serie. (Sonderabdruck aus der Entomologischen

(1) Es miembro numerario de la Soc. Entomológica de Alemania.

- Zeitschrift Frankfurt a. M. Jahrgang. XXVIII.
N. 4.
1910. Crisópidos nuevos o poco conocidos. (R. R. A. C. Exact. Fís. y Nat. de Madrid, págs. 1-8. Dic.)
1910. Neurópteros Chilenos. 1.ª Serie. (Rev. Chilena H. N. N. 4, págs. 235-41. Julio-Dic.)
1911. Trois Myrméléonides nouveaux de l'Afrique. (Sonderabdruck aus der Entomolog. Zeitschrift Jahrgang. N. 12.)
1911. Neurópteros Chilenos. 2.ª Ser. (R. Chil. H. N. Año XV, págs. 121-28.)
1911. Notas sobre Neurópteros del Museo de Munich. Sonderabdruck aus dem 2 Jahrgang der Mitteilungen der Múchner Entomolog. Gesellschaft. Febr., pág. 22.)
1911. Neuroptera quaedam ex Japonia et proximis regionibus, recensuit P. Longinus Navás. (Reprinted from the Entomological Magazine in Japan (1). Vol. II. pt. II, págs. 85-91.)
1911. Névroptères nouveaux de l'Extrême Orient. (R. Russe d'Entomol. XI. N. 1, págs. 111-17.)
1911. Algunos Ortópteros y Neurópteros de Palestina. (R. Montserratina. Marzo, pág. 198.)
1911. A) Dilaride.
B) Deux Ephémérides nouveaux du Congo Belge.
C) Sur une nouvelle espèce de Némoptérides du Congo Belge.
D) Insecte Névroptère nouveau de l'Amérique Méridionale.
(Extr. annal. Soc. Scient. Bruxelles Session du 25 Avril. Troisième Section, págs. 1-10.)
1911. 1) Quelques Mantispides du Musée Zoologique de l'Acad. Impér. des Sciences de St. Pétersburg.
2) Insectes Névroptères de Crimée. (Extr. Ann. du Musée Zool. Acad. Imp. Scienc. St. Pétersbourg. T. XVI, págs. 528-34-535-38.)

(1) Es miembro numerario de la Soc. Entomológica del Japón.

1911. Deux *Boreus* nouveaux d'Europe. (Rev. Russe d'Entomol. XI. N. 2, págs. 277-78.)
1911. Sur quelques insectes névroptères de St. Nazaire. (Loire Inférieure et voisinages). (Feuille des Jeunes Naturalistes, págs. 69-70. Octubr.)
1911. Nouvelles formes de *Chrysopides* de France. (Annal. de l'Association des Naturalistes de Levallois Perret. Nov.)
1911. Notes sur quelques Névroptères. I. (Public. Station Entom. Facul. des Scienc. de Rennes, pag. 239.)
1911. Myrméléonides nouveaux ou peu connus. (Annl. Soc. Scient. Bruxelles 2.^a fasc., pag. 203.)
1911. Notes sur quelques névroptères d'Afrique. (R. Zool. Afric. Vol. I., fasc. 2, págs. 231-44.)
1911. *Symphorobius Menendezi* (1). (Pág. Escolar. N. 92.)
1912. Mirmeleónido nuevo de Canarias. (Rev. R. A. C. Ex.-Fís.-Nat. de Madrid, págs. 1-2. Febr.)
1912. Mirmeleónides nouveaux de l'extrême Orient. (R. Russe d'Entom. XII. N. 1, págs. 110-14.)
1912. Une panorpide nouvelle de la faune Russe. (Rev. Russe Entom. XII, págs. 356-57.)
1912. Quelques Névroptères de la Sibérie Méridionale Orientale. (R. Russe Entom. XII. N. 3, páginas 414-22.)
1912. Neurópteros nuevos de América. (Extr. de Broteria, 18 págs.)
1912. Notas sobre mirmeleónidos. (Broter. Ser. Zool. Vol. X. págs. 29-75.)
1912. Mirmeleónidos poco conocidos. (Broter. Vol. X, páginas 85-97.)
1912. Crisópidos y Hemeróbidos nuevos o críticos. (Broter. Ser. Zool. Vol. X, págs. 98-113.)
1912. Notes sur quelques Névroptères. I-II. (Pub. Stat. Entom. de Rennes, págs. 33-36. Marz.)
1912. Névroptères d'Afrique nouveaux ou critiques. III. Idem. Avril, págs. 68-80.)

(1) Dedicólo al insigne genio literario, orgullo de nuestra raza, Menéndez y Pelayo, que murió este año.

1912. Névroptères d'Algérie. IV. (Idem, págs. 217-28. Octubre.)
1912. I. Bemerkungen über die Neuropteren der Zoologischen Staatssammlung in München.
II. Ser. Myrmeleonidae. III. Nemopteridae. (Sonderabdruck aus dem 3 Jahrgange der Mitteilungen der Münchner Entom. Abril, págs. 20-26. August, pág. 55.)
IV. Myrmeleonidae. (Idem. Vol. I, págs. 89-95. Des. b.)
V. Neuroleini. (Idem. 1913, págs. 9-15.)
1912. Nemopteridae, Junio, págs. 1-23. (Genera Insectorum de Wytsman, Bruxelles).
1912. Insectos Neurópteros nuevos o poco conocidos. (R. Acad. C. Art. Barcel. Vol. XIV. N. 9, págs. 135-202. Junio.)
1912. I.—Notes sur quelques Névroptères d'Afrique. Volumen I. Fasc. 3.
II.—Notes sur quelques Névroptères d'Afrique. Volumen I. Fasc. 3, pág. 410.
III.—Notes sur quelques Névroptères d'Afrique. Volumen II. Fasc. 1, págs. 35-43, Septiembre.
IV.—Notes sur quelques Névroptères d'Afrique. Volumen II. Fasc. 1, págs. 91-100, Septiembre. (Rev. Zoologique africaine.)
1912. Neurópteros nuevos de América. (Broter. S. Zool. Volumen X, 1912, e Vol. XI, 1913. 18 págs.)
1912. Les Chrysopides du Musée de Londres (1). (Annal. S. Scient. Bruxelles. T. XXXVII, 2.^o fasc. T. XXXVIII, 1.^{er} fasc.)
1913. Névroptères nouveaux de l'Amérique du Nord. (Sonderabdruck aus der Entomologischen Zeitschrift Frankfurt a. M. Jahrgang XXVII, N. 4.)
1913. Synopsis des Névroptères de Belgique. (Extr. R. Soc. Entom. Namur, 1911-12, 97 págs. Enero.)

(1) Probablemente el Museo de Londres es el que posee la colección más rica en Crisopas, pág. 81.

1913. Dilárido (Ins. Neur.) fósil y tribu nueva de Diláridos. (Rev. R. A. C. Ex. Físic. Nat. Madrid, páginas 642-44. Febr.)
1913. Névroptères. (Mission de l'Équateur. París, páginas 69-77.)
1913. Sinopsis de los Ascaláfidos (1). (Public. de l'Institut de Ciencias An. y I. N. III, págs. 1-89.)
1913. Myrméléonides nouveaux ou critiques. (Ann. S. Scient. Bruxelles. T. XXXVIII, 2.^o fasc., 229-54.)
1913. Crisópidos sudamericanos. (Broter. Vol. XI, páginas 73-168.)
1913. Neuroptera Asiatica. I. Series T XIII, N. 2, páginas 271-84. II. Series T XIII, N. 3, págs. 424-30. (R. Russe d'Entomologie.)
1913. Notes sur quelques Névroptères. V. Quelques observations sur l'Hypochrsa nobilis Schn. (Publication de la Station de la Faculté des Sciences de Rennes, págs. 129-30.)
1913. Névroptères d'Afrique nouveaux. (Ibidem, págs. 265-72. Avril.)
1913. Mirmeleónidos de Europa. (Vol. del IX Congr. Zool. de Mónaco, págs. 746-67.)
1913. Mirmeleónidos de la fauna ibérica. (Congr. de Madrid, Ses. 17 Junio, 44 págs.)
1913. Espèces nouvelles de Névroptères exotiques. (Ann. Assoc. des Natur. de Levallois, págs. 10-13.)
1913. Ascaláfidos Sudamericanos. (Rev. Chilena, año XVII, páginas 41-74.)
1913. Névroptères nouveaux du Zambèse. (Ann. S. Scient. Bruxelles Sess. 24 Octub. Trois. Section, páginas 87-93.)
1913. Névroptères de Barbarie. (B. Soc. d'H. Natur. de l'Afrique du Nord 1.^{er} Ger. N. 8, págs. 1-8.)
1913. Neurópteros nuevos de Africa. (R. A. C. Art. Barcel. Volumen XII, 30, págs. 627-53, Sess. del 27 Noviembre.)

(1). Dedicó un género al R. P. Juan B. Ricart, S. J., "que fué el primero de mis Superiores que me impulsó a desplegar las velas a los estudios de Historia Natural".

1913. Sócidos de España nuevos. (Rev. R. A. C. Exac. Fís. Naturales de Madrid, págs. 1-7, Dic.)
1913. Mirmeleónido de Chile. (Rev. Chilena H. N., páginas 343-44.)
1913. Névroptères du Japon, recueillis par M. E. Gallois. (B. du Muséum d'Histoire Naturelle, N. 7, Dic.)
1914. Mantíspidos nuevos. 2.^a Ser. (R. A. C. A. de Barc. Volumen XI, N. 7, págs. 83-103. Sess. del 19 de Enero.)
1914. Manual del Entomólogo. (80 págs. Casáls, Barcelona.)
1914. Neurópteros de Oceanía:
 1.^a parte. Febrer., págs. 464-483.
 2.^a parte. Abril, págs. 645-653.
 3.^a parte. Nov., págs. 231-36.
 (Rev. R. A. C. Exact.-Físic.-Natur. de Madrid.)
1914. Neurópteros nuevos o poco conocidos. 2.^a Ser. 3.^a Ser. (R. A. C. y Art. Barcel. Vol. XI. N. 8, páginas 105-119, N. 13, págs. 193-215.)
1914. Algunos Neurópteros del Museo de Oxford. 1.^a Ser. (B. Soc. Arag. C. N., págs. 61-68. Marzo.)
1914. Neuroptera Nova Africana (1). I - II - III Series. (Mem. Pontificia Accademia Romana dei Nuovi Lincei. Vol. XXXII, págs. 81-108. Marz.)
1914. Myrmeléónides nouveaux de Syrie. (B. du Muséum Hist. Natur. N. 3, 5 pág.)
1914. Névroptères de l'Indochine:
 1.^a Ser., págs. 133-42.
 2.^a Ser., pág. 143.
 3.^a Ser., págs. 185-195.
 (Rev. Station Entomol. de Rennes.)
1914. Los Neurópteros. (Rev. Ibérica. N. 25, págs. 393-95. Mayo.)
1914. Névroptères de Belgique. (Rev. Soc. Entom. de Namur. N. 4-5, págs. 1-7. Mayo.)
1914. Some Neuroptera from the United States. (B. of

(1) El R. P. L. Navás ofrece estas nuevas formas para agradecer la elección de socio que le ha hecho el Sumo Pontífice.

- the Brooklyn Entom. Soc. Vol. IX, págs. 60-62. June.)
1914. Notes sur quelques Névroptères du Congo Belge. (R. Zoolog. Africaine. Vol. IV, fasc. 2, páginas 172-82.)
1914. Insectes Névroptères. I. Planipennia et Mecoptera. Mayo. (Voyage de Ch. Alluaud et R. Jeannel en Afrique Orientale 1911-12, págs. 1-52.) (Libr. A. Schulz, 3, Place Sorbonne, 3. París.)
1914. Neurotteri Planipenni raccolti da S. A. R. la Duchessa d'Aosta sulla regione dei grandi laghi dell'Africa Equatoriale. (Annuario del Museo Zoologico della R. Università di Napoli. Nuova Serie. Vol. 4. N. 12, págs. 1-4. 25 Agost.)
1914. Neuroptera Asiatica. III Ser. (Rev. Russe d'Entom. XIV. N. 1, págs. 1-13.)
1914. Quelques Névroptères recueillis par le M. Malcolm Burr en Transcaucasie. (Rev Russe d'Entomol. T. XIV. N. 2-3, págs. 211-16.)
1914. Les insectes de l'Orient recueillis par M. le Baron G. de Guerne. (Rev. Russe d'Entomol. XIV. N. 2-3, pág. 319-22.)
1914. Neuroptera. Fam. Dilaridae. 14 págs. (Genera Insectorum de Wytsman, Bruxelles).
1914. Ascaláfido nuevo de España. Theleproctophylla Dusmeti (1) sp. nov. (Broteria Ser. Zool. Vol. XII, fasc. I, págs. 57-60.)
1914. Neurópteros Sudamericanos. 1.^a Ser. (Broter. Ser. Zool. Vol. XII, fasc. I, c. III, 32 págs.)
1914. Neurópteros Colombianos. (Bol. Soc. Colombiana H. N., págs. 1-280.)
1914. Neurópteros nuevos o poco conocidos. 4.^a Serie. (M. Real A. C. Art. Barc. Vol. XI. N. 23, págs. 373-98. Octubr.)

(1) Dedicó esta especie a este insigne especialista, amigo suyo, Dr. D. José María Dusmet. Casualmente conocí a este himenopterólogo, pues un día lo sorprendí capturando insectos en el repuesto y encantador valle de Benasque. Si mal no recuerdo, me afirmó que su colección de Madrid constaba de 50.000 himenópteros.

1914. Notas entomológicas. 7. Neurópteros de Mallorca. (Bol. Soc. Arag. C. N.)
1914. 8. Algunos Neurópteros de los alrededores de Madrid. (Ibid., págs. 38-41.)
1914. 9. Algunos Neurópteros de Manresa. (Ibid., páginas 174-76.)
1914. I-II. Notes sur quelques Névroptères du Congo Belge. (Rev. Zoologique Africaine. Vol. III, fasc. 2, Dec. 1913, págs. 365-77; Vol. IV, fasc. I, Juillet, págs. 91-100.)
1914. Neuroptera Nova Africana. IV-V-VI. (Estratto delle Memorie della Pontificia Accademia Romana dei Nuovi Lincei. Vol. XXXIII, págs. 9-39.)
1915. Neurópteros nuevos o poco conocidos. (R. A. C. Art. Barc. Vol. XI, N. 27, págs. 455-80.)
1915. Neuroptera Nova Africana. Ser. VII. (Mem. Pontif. A. Rom. Nuovi Lincei. S. H. Vol. II, páginas 51-58. Febr.)
1915. Crisòpids d'Europa (1). (Institut de Ciencies. Barcel., any III, N. 2, págs. 1-98.)
1915. Neurópteros Sudamericanos, 2.^a y 3.^a Ser. (Broteria, Vol. XIII. Fasc., 13 págs.; Vol. XIV, Fasc., páginas 14-35.)
1915. Névroptères d'Égypte, 1.^{re} Ser. Bul. Soc. Entom. d'Égypte (2), págs. 150-59.)
1915. I. Neue Neuropteren. Nr. $\frac{4}{6}$, págs. 146-153; II. N. $\frac{7}{9}$, págs. 194-202; III. N. $\frac{4}{6}$, págs. 146-53. (Rev. Entomol. Mitteilungen.)
1915. Quelques Névroptères de Tunisie. (B. Soc. Entom. Suisse. Vol. XII, fasc. $\frac{7}{8}$, págs. 367-71. Mayo.)
1915. Notas sobre Rafídidos. (R. A. C. Exact. Físic. Nat. Madrid., págs. 1-28. Mayo-Junio.)
1915. Neurópteros nuevos o poco conocidos. Sexta Serie. (R. A. C. Art. de Barcel. Vol. XII, N. 7, páginas 119-36. Junio.)

(1) M. A. Pongratz, de Budapest, tiene hecho un largo y paciente estudio anatómico y descriptivo de las Crisopas de Hungría.

(2) Es socio honorario de la Société Entomologique d'Égypte.

1915. Some Neuroptera from the United States. (B. of the Brooklyn Entom. XV, N. 3, págs. 50-54. July.)
1915. Raphididae Musei Nationalis Hungarici. (XIII Annal. Mus. Nation Hungar., págs. 331-36.)
1915. Notes sur les Raphidides. (Deutsch. Entom. Zeitschr, páginas 542-44.)
1915. Ensayo Monográfico de la familia de los Sicópsidos. (Congr. de Valladolid, 21 Octubr., págs 183-210.)
1915. Neurópteros nuevos de España, 1.^a Serie. (Rev. R. A. C. Exact. Físic. Nat. de Madrid, pág. 245. Noviembre.)
1916. Neurópteros nuevos o poco conocidos. VII Serie. (R. A. C. Art. Barcel. Vol. XII, N. 13, páginas 219-43. Enero.)
1916. Neuroptera nova Americana. (Acc. Pontif. Rom. dei N. Lincei, Ser. II, Vol. II, págs. 59-80. Febr.)
1916. Les Myrméléonides d'Europe et des contrées limitrophes. (Public. de la Stat. de Rennes, páginas 5-43.)
1916. Neurópteros nuevos de España. 2.^a Ser. (Rev. R. A. C. Ex. Fís. Nat. Madrid, págs. 593-601.)
1916. Notas sobre el orden de los Rafidiópteros. (R. A. C. A. Barcel. Vol. XII, N. 20, pág. 507.)
1916. Neurópteros nuevos o poco conocidos. II, III, IV, V, VI, VII, VIII. (R. A. C. A. Barc. Volumen XIII, N. 7.)
1916. Plecópteros nuevos de Cataluña. (Public. de la Junta de Ciències Naturals de Barcel. An. II.)
1916. Trichoptère nouveau de l'Algérie. (B. Soc. d'H. N. de l'Afriq. du Nord, T. 8, N. 1, págs. 15-17. Noviembre.)
1916. Un Plécoptère nouveau de France. (B. Mus. Nat. d'H. N. París, N. 8, págs. 441-42, Dic.)
1916. Tricópteros nuevos de España.
I.—Fasc. I, Vol. XIV
II.—Fasc. III, Vol. XIV, págs. 139-46. Abril. (Broteria.)

- III.—Fasc. I, Vol. XV, páginas 16-28. Octub.
(Broteria.)
1916. Paraneuróptero nuevo del Africa Meridional. (Broteria, Fasc. II, Vol. XV, págs. 1-2, Dic.)
1917. Insecta Nova. Ser. I, II, III. (Extr. Pont. A. Rom. N. Lincei, Vol. III, págs. 2-22. Enero.)
1917. Notas Entomológicas, 2 Ser. 14. Neurópteros de Andorra. (B. Soc. Arag. C. N., págs. 36-46. Febrer.)
1917. Deux Trichoptères nouveaux de l'Afrique du Nord. (B. Soc. d'H. N., T. 8, N. 6, págs. 118-20. Marz.)
1917. Tricópteros nuevos de España.
4 Ser., Vol. X, Fasc. II, págs. 63-68 (Broteria.)
5 Ser., Vol. XVI, Fasc. I, págs. 35-48, Nov. (Broteria.)
1917. Lista de Neurópteros cogidos en el valle Margamarga por el P. Félix Jaffuel. (Rev. Chilena H. N., 38 págs. Abril.)
1917. Tricópteros de España. (Congres. de Sevilla, páginas 1-16. Mayo.)
1917. Neurópteros nuevos de España, 3 Ser. (R. R. A. C. Exact. Fís. Nat. Madrid. T. XV, págs. 739-51. Junio.)
1917. Algunos insectos neurópteros de la Argentina.
1.^a Ser. T. III, págs. 186-96. Julio.
2.^a Ser. T. IV, págs. 80-89.
(Physis Rev. Soc. Argentina H. N.)
1917. Notas sobre la familia de los Osmílicos. XI. (Junta de Ciencias Natur. Barcel., págs. 1-21.)
1917. Neue Neuropteren. (Entomol. Mitteilungen. IV. N. 7/9, págs. 274-82.)
1917. Neurópteros nuevos o poco conocidos. 9. Ser. (Rev. Ac. C. Art. Barcel. Vol. XIII. N. 26, páginas 393-406.)
1918. Neurópteros nuevos o poco conocidos. 10. Ser. (R. A. C. Art. Barcel. Vol. XIV. N. 4, págs. 339-66. Enero.)
1918. Insecta Nova. Ser. V. (Estratt. Mem. Pontif. A.

- Roman. N. Lincei Ser. II. Vol. V, págs. 1-10. Ener.)
1918. Névroptères d'Égypte. (B. Soc. Entom. d'Égypte, páginas 24-27.)
1918. Embiópteros de la América Meridional. (Broter. Ser. Zool. Vol. XVI. Fasc. II-III, págs. 85-110.)
1918. Las Crisopas. (Ibérica, N. 223, págs. 237-38. Abril.)
1918. Notas entomológicas. 2 Ser. 15. Neurópteros de Andorra. (B. S. Arag. C. N., págs. 231-35. Oct.-Dic.)
1918. Dos plecópteros nuevos de Aragón. (B. Soc. Entom. de Esp. (1), págs. 154-57. Nov.)
1918. Insectos Chilenos. (B. Soc. Entomol. de Españ., páginas 212-30. Dic.)
1918. Insectos Chilenos. (B. Soc. Arag. C. N. Dic.)
1918. Algunos insectos Neurópteros de la Repúbl. Argentina. (R. A. C. E. Fís. N. Madrid. T. XVII.)
1919. Varietat nova d'Ascalaf dedicada a en Prat de La Riba. (Inst. d'Estud. Catal., págs. 1-2.)
1919. Once neurópteros nuevos españoles. B. Soc. Entom. de Esp., págs. 48-56. Febr.)
1919. Insecta nova, Ser. VI. (Pontif. Ac. Roman. N. Lincei. Ser. II. Vol. V, págs. 11-29.)
1919. Monografia de l'ordre del Rafidiópters (2). (Publicacions de l'Institut de Cienc. Barcel.)
1919. Insectos críticos o poco conocidos. (Congr. de Bilbao. T. VI. Sept. 13 págs.)
1919. Dos nuevas tribus de Mirmeleónidos. (R. A. C. Art. Barcel. Vol. XVI, N. 10, pág. 379. Nov.)
1919. Neurópteros del Japón. (R. R. A. C. Exact. Fís. Nat. Madrid. T. XVIII. Oct.-Nov.-Dic., páginas 157-64.)
1919. Insecta Nova. Ser. VIII. (Estratto Pontif. A. Rom. N. Lincei. Ser. II, Vol. VI, págs. 2-8. Nov.)

(1) En 1918, asociándose con los Sres. D. José María Dusmet, de Madrid, y D. Hermenegildo Gorriá, de Barcelona, fundó la Sociedad Entomológica de España.

(2) De su colección de rafidiópteros dijo ya en 1915: "Creo sea ésta la primera, no sólo en el número de ejemplares, que excede mucho de ciento, sino principalmente por el de especies, que son 21, entre las cuales se encuentran siete tipos y un tipo." (Notas sobre los Rafididos, 1915.)

1919. Algunos insectos de Santa Fe (R. Argentina). (Rev. Estudios, págs. 131-35. Febr. 1520.)
1919. Neurópteros de España nuevos. 2 Ser. (B. S. Entom. de Esp., págs. 218-23. Dic.)
1920. A contribution to the Knowledge of the Neuropterous insects of Algeria. (From Novitates Zoologicae (1). Vol. XXVI, págs. 283-90. January.)
1920. Algunos insectos del Brasil. 3.^a Ser. (Rev. Museu Paulista. T. XII, págs. 411-15. Ener.)
1920. Insecta nova.
 Ser. VIII, págs. 1-8.
 Ser. IX, págs. 9-18.
 Ser. X, págs. 19-27.
 (Estratt. Pontif. A. Rom. N. Lincei. Ser. II, Vol. VI, Ener.)
1920. Tricópteros nuevos de España. 6 Ser. (Broteria. T. XVIII, fasc. I, págs. 23-27. Ener.)
1920. Sur des Névroptères nouveaux ou critiques. I-X Ser. (Ann. S. Scient. Bruxelles, págs. 27-37.)
1920. Insectos de América. (B. Soc. Entom. de Esp., páginas 90-99. Mayo-Junio.)
1920. Insectos Sudamericanos. 1.^a 2.^a 3.^a Ser. (Ann. S. Scient. Argentina., págs. 33-72. Jun.)
1920. Insecta Orientalia. (Pont. A. Roman. N. Lincei. Ser. II. Vol. VI, págs. 1-13.)
1920. Una libélula interesante. (Ibérica. N. 346., páginas 204-05. Octubr.)
1921. Insectos Sudamericanos. IV Ser. (R. A. C. Exact. Fís. y Natur. T. XIX, 4.^o de la 2.^a Ser., páginas 255-67. Enero-Dic.)
1921. Sur quelques Myrméléonides du Musée de Vienne. (Soc. Entom. Namur. N. 2, pag. 7. Febr.)
1921. Névroptères des Iles Juan Fernandez et de l'Île de Pâques. (Extract from Natur. History of Juan Fernandez and Easter Island. Vol. III, páginas 125-28.)

(1) Es correspondiente de la Zoological Society of London. Adviértase que esta Sociedad es independiente de la publicación Novitates Zoologicae de Rothschild.

1921. Vida e costumes dos "furoês" ou formigaleões. (Almanak Agricola Brasileiro.)
1921. Insectos de Fernando Poo. (Trab. del Museu de Cienc. Natur. de Barcel. Vol. IV, N. 3, páginas 109-16. Abril.)
1921. Myrméléonide nouveau du Congo Belge. (Rev. Soc. Entom. Namur. N. 4, pág. 13-16. Abril.)
1921. Névroptères.
 Famille des Myrmeleonidae. 1.^a part.
 Famille des Epheméridae. 2.^a part
 (Rev. Francesa (1), Mons. Abr.)
1921. Socópteros nuevos. (B. Soc. Entomol. de España., páginas 90-94. Mayo-Junio.)
1921. Insectos nuevos de la Península Ibérica. (Broter. Vol. XIX, fasc. II, págs. 70-75. Junio.)
1921. Algunos insectos de Santa Fe. (Rev. Estudios, páginas 49-53. Julio.)
1921. Insectos americanos nuevos o críticos. (Brot. Volumen XIX, fasc. III, págs. 113-24. Sept.)
1921. Sur des Névroptères nouveaux ou critiques.
 1) Nymphides, págs. 130-37. Octub.
 2) Myrméléonides, págs. 225-32.
 (Annal. Soc. Scientif. de Bruxelles.)
1921. Névroptères de Barbarie. 2.^e Sér. (B. S. H. N. de l'Afrique du Nord, pág. 11.)
1922. Sur des Névroptères nouveaux ou critiques. 5 S. Myrméléonides. (Soc. Scient. de Bruxelles, páginas 250-56, Enero; págs. 166-73, Octubre.)
1922. Insectos nuevos o poco conocidos. (R. A. C. Art. Barcel. T. XVII, N. 15, págs. 383-400. Enero.)
1922. Epheméropteros nuevos o poco conocidos. (B. S. Entom. de Esp., págs. 54-63. Marz.-Abril.)
1922. Algunos Neurópteros de Chile. (R. Chil. A. N. Año XXI, 1921-22, págs. 443-445. Abril.)
1922. Insectos de la Argentina y Chile. (Rev. Estudios, páginas 358-68. Mayo.)

(1) En 1920, la Soc. des Naturalistes de Mons y del Borinage le han nombrado socio honorario.

1922. Estudiis sobre Neuròpters. (Arxius de l'Inst. de Ciències. Any VII, págs. 179-203. Juny.)
1922. Algunos insectos del Museo Entomológico de Berlín. (Broteria. Vol. XX, fasc. II, págs. 87-92. Agost.)
1922. Insectos exóticos. (Broter. Vol. XX, fasc. II, páginas 49-63. Agosto.)
1922. Névroptères, 2.^a partie. (París, Imprimerie Nationale.)
1922. Neue Trichopteren. (Sonderabdruck aus Konowia Band I. Helf 1-2, págs. 37-38.)
1922. Névroptères de Barbarie, III Ser. (B. S. H. N. Afrique du Nord. T. 13, págs. 251-53.)
1922. Dedicatòria d'una espècie entomològica al botànic català Dr. J. Cadevall i Diars. (Arxiu Centre de Tarrasa, págs. 39-40.)
1923. Odonatos nuevos o interesantes. (R. A. C. Art. Barcel. Vol. XVIII, N. 13, págs. 315-32. Febr.)
1923. Contribution a la fauna de Belgique et de Hollande. Névroptères. (Soc. Entomol. Namur. N. 5, página 21; N. 11, págs. 61-63; N. 12, págs. 53-63.)
1923. Zoological Results of the Swedish Expedition to the Central Africa, 1921. Insecta. 3. Neuroptera et Mecoptera. (A. R. K. IV. För. Zool. Band 16, N. 13.)
1923. Algunos insectos del Brasil.
1.^a Serie. T. XII, págs. 411-18.
2.^a Serie. T. XIII.
(R. do Museu Paulista.)
1923. Entomologia de Catalunya. Neuròpters. Fasc. I. Néuropt. propis (1). (Inst. Estud. Catalans Barcel., págs. 1-270.)
1923. Crisópidos neotrópicos. 1.^a Ser. (Rev. Chilena H. N. A. XXVII, págs. 110-16. Abril.)

(1) Este libro, de 270 págs., fué muy alabado de la prensa, y es la piedra sillar del monumento que levanta a los Neurópteros de Cataluña, cuyas espesturas, de bosques umbríos y torrentes, ha explorado tantas veces.

1923. Sinopsis de los Rafidiópteros de España y Portugal. (Congr. Salamanca, 67-73. Junio.)
1923. Os "Corydalus" do Brasil. (Rev. portug., págs. 17-18, 15 de Julho.)
1923. Travaux scientifiques de l'Armée d'Orient. Névroptères. (B. du Muséum d'Hist. Natur., págs. 84-90 y 154-160.)
1923. Mi ofrenda científica a Valenzuela (1). (R. "El Salvador". Octubre.)
1923. Quelques Mirméléonides d'Afrique. (Annal. Soc. Scient. Bruxelles. T. X, 4, III, págs. 143-47. Oct.)
1923. Nuevas capturas de Odonatos en Colombia (2). (Bol. S. Colomb. H. N., N. 73, págs. 360-61. Nov.)
1923. Névroptères de Barbarie. 4.^a Serie. (B. Soc. d'H. N. Afrique du Nord. T. 14, págs. 339-40. Nov.)
1923. Ueber einige Myrmeleoniden aus Sud-Afrika. (Deutsch. Ent. Zeitschr., págs. 432-34.)
1924. Insectos de la América Central. (Broteria S. Zool. Vol. XXI, fasc. II, págs. 55-86. Ener.)
1924. Quelques insectes de L'Amérique Méridionale. (Ann. S. Scient. Bruxelles. T. X4III, págs. 245-54. Ener.)
1924. Insecta Orientalia.
I.—Vol. VII, págs. 211-16. Febr.
II.—Vol. VII, págs. 217. Marzo.
(A. Pontif. Roman. N. Lincei.)
1924. Algunos insectos de Cuba, recogidos por D. F. Z. Cervera.
1.^a Ser. T. XXI, págs. 523-32. Marzo.
2.^a Ser. T. XXI, págs. 333-340.
(Rev. R. A. Cienc. Exact. Físic. Natur. de Madrid.)

(1) La dedicó esta especie a su querido alumno Rafael de Valenzuela, el héroe malogrado de Tizzi-Assa (Rif).

(2) En este año contábanse en la colección de nuestro neuropterólogo español más de 600 especies de Odonatos.

1924. 1) Névroptères d'Afrique. T. X4III, págs. 375-80;
2) Myrméléonides nouveaux. T. X4III, pági-
nas 70-74. (Annal. Soc. Scientif. de Bruxelles.)
1924. Sinopsis de los Paraneurópteros de la Peníns. Ibé-
rica. (Soc. Entomol. de Esp. Mem. 1.^a, pági-
nas 1-63.)
1924. Neue Trichopteren. (Sonderabdruck aus "Kono-
wia" Band III, págs. 204-09.)
1924. Algunos insectos de Chile.
1.^a Ser., págs. 443.
2.^a Ser., págs. 12-16. T. XXVII
(Rev. Chilena H. N.)
1924. El Neuróptero *Helicomitus Salvatoris* Nav. (Rev.
"El Salvador (1), págs. 230-31. Nov.)
1924. Insectes du Congo Belge. Ser. I. (Rev. Zool. Afri-
caine. Vol. XXX. Fasc. 2, págs. 123-32. Sept.)
1924. Les Dilarides du Museum National de París (2).
(B. du Museum Hist. Natur. Dic.)
1924. Crisópidos Neotrópicos. 2.^a Ser. (Rev. Chilena H. N.
Año XXIX, págs. 8-13. Dic.)
1924. Nueva especie de Neurópteros de la Fauna Españo-
la. (B. S. Entom. de Esp., págs. 106-08. Jun-Dic.)
1925. Névroptères d'Égypte et de Palestine. (B. Soc. Ro-
yale Entom. d'Égypte, págs. 29-36. Enero.)
1925. Algunos insectos del Museo de París. 2.^a Ser. (Bro-
teria Ser. Zool. Vol. XXII, fasc. II, págs. 76-83.)
1925. Insectos exóticos o poco conocidos. (R. A. C. Art.
Barcel. Vol. XIX, N. 5, págs. 181-200. Febr.)
1925. Sinopsis de los Rafidiópteros de Francia. (B. Soc.
Ibér. (3) C. N., págs. 41-48. Marz.-Julio.)
1925. Neuropteren aus Brasilien. (Mitteilungen der Mün-
chner Entom. Ges., N. 1-5, págs. 64-68.)

(1) Véase su descripción en *Insecta Orientalia*, III-Series-Roma. En "El Salvador", Marzo 1925, pág. 54, encuéntrase una humorística poesía de D. Luis Fernández Vicuña, titulada "*Helicomitus Salvatoris*". Pero la alegría del R. P. L. Navás ha sido colmada al enviarle 20 ejemplares de esta especie que capturé en la encantadora Khandala (India). "Del "*Helicomitus Salvatoris*" no se conocía el ♂. ♀ no había visto más que tres, y no poseía ninguno." (Carta del 2-XII-27.)

(2) Es correspondiente del Muséum d'Histoire Naturelle de París.

(3) Es la misma Sociedad de H. N. conocida anteriormente por Soc. Aragonesa C. N., cuyo fundador es el R. P. L. Navás, S. J. (1902), y que acaba de celebrar con gran alborozo sus bodas de plata (1902-1927).

1925. Más Crisópidos de Cuba. (B. Soc. Entomol. de España, págs. 85-88.)
1925. Efemerópteros de la Península Ibérica. (Congr. de Coimbra. T. VI, Ser. 19. Junio., págs. 155-61.)
1925. Insectos Neotrópicos. 1.^a Ser. (Rev. Chilena H. N. Año XXIX., págs. 305-313. Junio.)
1925. Entomologische Ergebnisse der schwedischen Kamtschatka-Expedition 1920-22. 6. Neuroptera et Mecoptera. (Arkivför. Zool. Band 18 B. N. 2, páginas 1-4. Jul.)
1925. Insectos nuevos o pocos conocidos. (III Intern. Entom. Kong. Zürich. Jul. Band II, págs. 458-61.)
1925. Névroptères nouveaux. (Ann. Soc. Scient. de Bruxelles. T. X4IV, págs. 566-73 Octub.)
1925. Quelques Névroptères de la Gironde récoltes par le R. P. L. N. (Procès-Verbaux de la Société Linéenne de Bordeaux. T. 4XXV.)
1925. Neuropteren, Megalopteren, Plecopteren und Tricopteren. I Ser. (Entom. Mitteilung. V. XIV. N. $\frac{3}{4}$, páginas 205-12.)
1926. Insectos exóticos: Neurópteros y afines. (Broter. Ser. Zool. Vol. XXIII, fasc. II, págs. 79-93. Febr.)
1926. Insecta Orientalia. IV-IX. (Pont. A. Rom. N. Linnei. Vol. IX. 101-20.)
1926. Algunos insectos del Brasil. 3 Ser. (Broteria Ser. Zool. Vol. XXIII. Fasc. I, 15 págs.)
1926. Insectos de la Argentina y Chile. 2.^a Ser. (Rev. Estudios, págs. 103-11 Mayo.)
1926. Insectos Neotrópicos. 2.^a Ser. (Rev. Chilena (1). H. N. Año XXX, págs. 326-36. Mayo.)
1926. Entomologia de Catalunya. Neuròpters. Fasc. II. Mecòpters. (Inst. d'Estud. Catal. Barcel., páginas 5-19.)

(1) La Academia de Ciencias Natur., fundada recientemente en Santiago de Chile, ha nombrado socio honorario al R. P. Navás, S. J. Véanse los muchos artículos que ha escrito en la R. Chilena H. N. y los elogios que hace del neuroptólogo español el Dr. E. Porter.

1926. Neue Insekten. (Deutsch. Entom. Zeitschr., páginas 428-31.)
1926. Insectes du Congo Belge. (Rev. Zool. Afric. XIV., páginas 85-90. Agost.)
1926. Nueva libélula de España. (Ibérica. N. 640, páginas 110-111. Agosto.)
1926. Les Némoptérides du Muséum National de Paris. (B. du Muséum d'Hist. Naturelle.)
1926. Trichoptera, Megaloptera und Neuroptera aus dem Deutsch. Entomolog. Institut. (Berlín - Dahlem. II Ser.) . (Entom. Mitteilungen XVI. Nr. 1, páginas 57-63.)
1926. Algunos insectos del Museo de París. 3 Ser. (Broteria, Ser. Zool. Vol. XXIII, fasc. III, págs. 95-115. Dic.)
1926. Efemerópteros nuevos de la República Argentina (1). Rev. Soc. Entomol. Argentina. N. 2, págs. 33-36. Dic.)
1927. Neuropteren, Megalopteren, Plecoptereren und Trichopteren. III Ser. (Separatabdruck aus Entomol. Mitteilungen, Band XVI Nv. s., págs. 37-43. Jan.)
1927. Névroptères d'Égypte et de Palestine. (Bol. Soc. Royal Entom. d'Égypte, págs. 26-61.)
1927. Zur Erforschung des Persischen Golfes-Neuroptera. (Entom. Mitteilungen . Vol. XVI. N. 3, páginas 183-85.)
1927. Del centenario de Goya (2): Una salpicadura. (Noticiero de Zaragoza, 19 Mayo.)
1927. Muestra entomológica limnológica de Italia (en prensa). (Cong. de Limnologia de Roma.)
1927. Dedicatoria científica (3). "El Noticiero".

(1) La Soc. Entomológica Argentina, fundada el 5 de Septiembre de 1925, ha nombrado socio al R. P. L. Navás, junto con D. Anatael Cabrera, de Canarias, que era entonces presidente de la Soc. Entomológica de España. ("Ibérica", número 642, pág. 134, 4 Septiembre 1926.)

(2) Dedicado al insigne artista aragonés, cuyo centenario se ha celebrado con tanta pompa en Zaragoza.

(3) "El Debate" del 16 de Febrero de 1927 dice: "El sabio naturalista P. Longinos Navás, de la Compañía de Jesús, ha recibido del Museo C. N. de Paris cuatro insectos para hacer su clasificación. El P. Longinos ha puesto a éstos el nombre de los cuatro tripulantes del "Plus Ultra", Franco, Ruiz Alda, Durán y Rada."

1927. Riqueza entomológica de España (en prensa). (Cong. Zool. de Budapest-Hungría.)

II. ZOOLOGIA

1898. Sobre el pretendido suicidio del escorpión. (Actas Soc. Españ. H. N. T. XXVII. Dic.)
1899. I. Un ortóptero nuevo. S. N. Esp. II. Ortópteros del Montseny. (1). (Soc. Españ. H. N. Nov., Dic.)
1901. Dípteros de España, por el P. G. Strobl. (B. Soc. Esp. H. N., págs. 1-6. Mayo.)
1901. ¿Qué son las perlas? (Rev. R. y F. Octubr.)
1902. Notas entomológicas. IX. (B. Soc. Esp. H. N. páginas 1-4. Marzo.)
1903. Variedades: 1) Huevos de oro, de piedra. 2) El canto de los insectos. (Razón y Fe, págs. 1-4. Enero.)
1903. Variedades: 1) Nido precioso; nidos de metal. 2) Dientes de los moluscos. 3) Cuánto ha costado una cucharada de miel [a la abeja]. 4) Río de leche. 5) Huevos de piedra. (Bol. Soc. Arag. C. N. T. II. Febr.-Nov.)
1904. Notas entomológicas. Ortópteros de Mindanao (Filip.). (Soc. Arag. H. N., págs. 22-27.)
1904. 1) Pulgas y garrapatas yankis. 2) 50.000 francos por dos perros. ("El Noticiero". Agosto.)
1905. Variedades: 1) La inteligencia de los animales. 2) De serpientes y alimañas. 3) El ave del paraíso. (Razón y Fe, págs. 139-140. Enero.)
1905. Variedades: 1) Pulgas carísimas. 2) Una rana célebre. (Razón y Fe, págs. 557-59. Abril.)
1905. Los forficúlidos (tijeretas) de Chile. (Rev. Chilena H. N., págs. 294-99. Julio.)
1906. Notas Zoológicas. IX. Rectificaciones. (Soc. Arag., págs. 3-8.)

(1) Por algunos años los ortópteros fueron estudiados por el R. P. Navás, pero viendo que el campo de los Neurópteros era menos estudiado, decidió gastar todas sus fuerzas en el estudio de estos insectos.

1907. Renglones de Historia Natural. (Rev. Páginas Escolares.)
1907. Mariposas caras (Esperanzas).
1907. La más grande y conocida víctima del frío de este invierno: "El Elefante del Jardín Zoológico de París" (Esperanzas. Marzo).
- 1907, 1908.
- 1) Las chinches del mundo (1).
 - 2) Nuevas habilidades de las hormigas.
 - 3) El precio de los insectos.
 - 4) Dientes de los moluscos.
 - 5) Parásito de los parásitos
 - 6) Enormes lagartos.
 - 7) Paz a las Ballenas.
 - 8) Las mariposas del mundo.
 - 9) Las mariposas naturales al servicio de una industria decorativa.
 - 10) Los piojos.
 - 11) La regeneración de los órganos de los gusanos.
 - 12) La reina de las gallinas.
 - 13) Nido precioso.
 - 14) Por qué el águila puede mirar al sol de hito en hito.
 - 15) Guerra a los ratones.
 - 16) El país de los conejos.
 - 17) La ballena de Jonás.
 - 18) En busca de Pantinganas (ortópteros) ("Diario de Huesca").
 - 19) Lagartos monstruosos.
 - 20) Variedad nueva de los pájaros de Aragón.
 - 21) El género *Orthetrum* en España. (Bol. S. Esp. H. N.)

(1) Son comunicaciones de pocas líneas que enviaba el R. P. Navás, S. J., a varias revistas. Muchas de estas notas aparecen bajo los pseudónimos de Saván, Navás (L.), Lino Gons (Longinos). Otras veces se firma Gregorio, Plinio, Severino, Nieremberg, etc.

- 22) Nota sobre la Sinonimia de Hemípteros y Homópteros.
- 23) Aves que desaparecen.
- 24) Cazando por el cielo (Esperanzas).
1907. Entomologie. (Extrait Rev. des Questions Scientif., págs. 1-10. Avril.)
1907. 1) Algunos naturalistas Prelinneanos, págs. 4-34.
2) Por Linneo. Reglas de Nomenclatura Zoológica. (Linneo en España, 1907.)
1908. Sobre una clasificación de los mosquitos. (R. Soc. Esp. H. N., págs. 191-93.)
1908. Ortópteros recogidos en la excursión anual de la Soc. Arag. C. N. al Pirineo aragonés en Julio de 1907. (B. Soc. Arag. C. N., págs. 98-106. Mayo-Junio.)
1909. Las aves adoptan hijos (pág. 249).
1909. Entomologie. (Extrait Rev. des Questions Scientifiques, págs. 1-12. Avril.)
1909. Los Marfiles. (Pág. Escolares, pág. 313. Sept.)
1909. El Parque blanco [animales de pelaje blanco]. (Páginas Escolares, págs. 337-08. Octub.)
1910. Entomologie. (Extrait de la Rev. des Questions Scientifiques, págs. 1-10. Janvier.)
1910. Notas Entomológicas. 2 Ser. I. Algunos insectos de Melilla y Zeluán (Africa española). (Bol. Soc. Arag. C. N. T. IV-IX. N. 6-7., págs. 167-69. Junio.)
1910. Algunos órganos de las alas de los Insectos. (1.^{er} Congr. Intern. d'Entomol. Bruxelles, págs. 69-78.)
1911. Entomologie. (Extrait de la Rev. des Questions Scient., págs. 1-11. Janvier.)
1911. Lagartos. (Pág. Escolares, pág. 778.)
1911. La Historia Natural en España. (Pág. Escolares. N. 92, págs. 983-84.)
1912. Contra los mosquitos. (Rev. "La Juventud". N. 42. Enero.)
1912. Entomologie. (Extrait de la Rev. des Questions Scientifiques, págs. 1-12. Avril.)
1912. Observaciones de H. Nat. Hormigas-Pulgonos-Co-

- chinillas. (Rev. "Educ. Hispano-Amer.", páginas 207-08. Mayo.)
1913. Notas entomológicas. (Bol. Soc. Arag. C. N., páginas 61-101. Marzo.)
1914. Entomologie. (Extrait de Rev. des Questions Scientif., págs. 688-94. Avril.)
1914. Lecciones de Historia Natural. (R. "Educ. Hispano-Americ. N. 43. Julio.)
1914. Paz a los murciélagos. (Idem, págs. 62-63.)
1915. Particularidades sobre las alas de los insectos. (Bol. S. Arag. C. N., págs. 108-116. Mayo.)
1916. Los Piojos. (Ibérica. N. 111, pág. 111. Febr.)
1916. El gusano de las castañas. (Ibérica. N. 113, pág. 142. Febr.)
1916. Los sifonápteros ingleses (pulgas), según Rothschild (1). (Ibérica. N. 125, pág. 331. Mayo.)
1916. El órgano del olfato en los insectos. (Ibérica. N. 143, página 331. Sept.)
1917. Sobre la utilidad y daño de los insectos. (Ibérica. N. 159, pág. 36.)
1918. Algunos Quernetos de la Provincia de Zaragoza (2). (Soc. Entomol. de Esp., págs. 83-135. Mayo.)
1918. Los Quernetos. (Ibérica. N. 214. Febr., págs. 86-87.)
1918. Las ratas en las trincheras. ("El Noticiero", de Zaragoza. Octubr.)
1919. Pez misterioso y raro. (Rev. "El Salvador", pág. 18. Enero.)
1919. Favor a los gorriones. ("El Salvador", página 55. Marzo.)
1919. Novedad científica de la Quinta del Salvador. ("El Salvador", pág. 93. Mayo.)
1919. Amad a los pájaros (3). ("El Salvador", págs. 150-52. Julio.)
1920. Revue des recueils périodiques. (Rev. des Questions Scientifiques, págs. 244-47.)

(1) Este millonario naturalista era uno de los más íntimos amigos del Reverendo Padre Navás.

(2) Estos diminutos arácnidos han sido también pacientemente estudiados por el R. P. Navás, S. J. Parecen escorpiones en miniatura.

(3) La Soc. Aragonesa de Protección a los animales y plantas le ha elegido en 1920 como socio honorario.

1921. Entomologie. (Rev. des Questions Scientifiques, 6 págs. Enero.)
1921. Insectos de la Excursión de D. Ascensio Codina a Marruecos, 1921. (Trab. Mus. C. N. Barcelona. Volumen IV. N. 4, págs. 119-27.)
1921. Una visita al parque de Samá (Cambrils-Tarragona). ("El Salvador", págs. 229-31. Nov.)
1922. Entomologie. (Rev. des Questions Scientif. 7 páginas. Enero.)
1922. Los Encírtidos. (Ibérica. N. 458, págs. 396-97. Dic.)
1923. Protección de la Naturaleza en España. (Ibéric. N. 483. Junio.)
1923. El tiburón del Huerva (1). ("El Noticiero". Octubr.) ("El Salvador". Nov.)
1924. Entomologie. (Rev. des Questions Scientif. 11 páginas. Enero.)
1924. Insectes de l'excursió de D. Ascensio Codina a Castilla y Andalucía al Juny de 1923. (Traballs del Mus. de C. Natur. de Barcel. Vol. IV. N. 11, páginas 3-10.)
1925. Un Nouveau caractère pour la systématique des insectes. (Asoc. Franç. P. Avanc. des Sciences. Grenoble, 1925, págs. 416-19.)
1925. Importancia del factor geográfico en la distribución y estudio de los animales. (Extrait du Compt. rendu Congrès Intern. de Geogr. Le Caire, 1925. T. IV, págs. 169-73.)
1925. Un elefante más de Aragón. ("El Noticiero". Marzo.)
1925. La lutte contre les sauterelles. Rev. des Questions Scientifiques, pág. 10. Avril.)
1925. Insectos de Sena (Huesca). (Bol. Soc. Ibéric. C. Natur., págs. 91-95. Julio-Octubre.)

(1) Causó mucha admiración en muchas partes el extraño acontecimiento de haber encontrado un tiburón en el río Huerva, que pasa por junto al Colegio. Al mostrar el Museo de H. Natural a mis alumnos y también a gente de fuera, lo primero que le piden a uno es que les enseñemos este tiburón, que creen mide varios metros. Cuál no ha de ser su desilusión al verlo en un frasquito de alcohol todo enterito y tan pequeñito.

1925. A caza de elefantes. ("El Salvador", págs. 148-49. Agosto.)
1925. Sinopsis de los Quernetos (Arácnidos) de la Península Ibérica. (Broter. S. Zool. Vol. XXII. Fasc. III, págs. 99-130. Dic.)
1926. Otra vez a caza de elefantes. ("El Salvador", páginas 16-18. Enero.)
1926. Entomologie. (Rev. des Questions Scientifiques, páginas 1-12. Enero.)
1926. Utilización de las pieles de algunos reptiles en la Industria. (Ibérica, pág. 105. Febrero.)
1926. Díptero argentino minador de las hojas. (Ibér. N. 647, página 213. Octubre.)
1926. Las zorras plateadas en peletería. (Ibérica. N. 645, páginas 182-83.)

III. BIOLOGIA

1904. Variedades: Los vivientes del globo terráqueo. (B. Soc. Arag. C. N. T. III. Enero-Nov.)
1904. Una lección de transformismo.
1905. 1) Libros contagiosos. 2) Un signo más de muerte real. ("El Noticiero".)
1905. 1) Aserciones estupendas de los transformistas. 2) No más vejez. (Razón y Fe, págs. 557-59.)
1906. Huevos de gallina teratológicos. (Soc. Arag. C. N., páginas 132-34.)
1908. Cifras fabulosas en nuestra sangre. (Cosmorama científico. Esperanzas.)
1912. Biologische Beobachtungen. (Entom. Mitteil., páginas 300-302 de 1912 y 83-88 de 1913.)
1918. Sobre el transformismo. (B. Soc. Arag. C. N. Junio, páginas 160-65.)

- 1907.
- 1) Longitud del Intestino (1).
 - 2) ¿Por qué tenemos canas?
 - 3) Para los gordos.
 - 4) Los microbios que nos sustentan y sustentamos.
 - 5) Ventajas de ser pequeño.
 - 6) 1) Papel del bazo. 2) ¿Para qué sirve el bazo?
 - 7) El mayor cerebro conocido. Cuánto pesan nuestros sesos.
 - 8) Los vestidos nuevos son contagiosos.
 - 9) El hombre mono.
 - 10) La fuerza de los cabellos.
 - 11) Hipofagia y Cinofagia ("Esperanzas").

IV. BOTANICA

1899. Líquenes de Chamartín de la Rosa. Un líquen singular (2). (Soc. Esp. H. N. Abril, págs. 1-4; Mayo, 1-3.)
1901. Un type de végétation Lichénique en Espagne. (B. A. Inter. Géogr. Botan. 6 págs. Juin.)
1901. Ensayo de distribución geográfica de los líquenes del género *Parmelia* hallados en la Península Ibérica. (B. A. Internationale de Geogr. Botan, pag. 7. Août-Sept.)
1901. Notas liquenológicas. II. El género *Parmelia* en España. (B. Soc. Esp. H. N. 1-8. Octubr.)

(1) Estas comunicaciones, de pocas líneas, solía mandarlas el R. P. Navás, S. J., bajo el nombre de un pseudónimo. Véase la pág. 33.

(2) Recordamos haber leído en una Revista Científica estas palabras: "El Reverendo Padre Navás goza de fama universal por sus profundos estudios sobre líquenes e insectos, sobre lo cual sostiene un activo y continuo canje con todo género de sabios y museos de diferentes naciones." Sabido es que los líquenes, tan interesantes por su simbiosis, atrajeron un tiempo su atención, haciendo notables descubrimientos. Mas con pena tuvo que abandonar este campo para atender con preferencia a los Neurópteros. Son una muda prueba de ello los selectos libros que posee de esta especialidad.

1902. Líquenes del Moncayo. (Soc. Aragonesa H. N., páginas 1-7.)
1903. Los bosques de Europa. (B. Soc. Arag. C. N. T. II. Fbrer. a Nov.)
1903. Notas liquenológicas. III. La "Lecanora subfusca en España". (B. S. Esp. H. N., págs. 285-90. Mayo.)
1904. Notas liquenológicas. IV. Los Cladoniáceos de España. (B. R. S. Esp. H. N., págs. 226-23. Mayo.)
1905. Instrucciones para la recolección de los líquenes. (R. Chilena H. N. T. X, 1906, págs. 19-23.)
1905. Observaciones sobre Nomenclatura Botánica para ser presentadas al II Congreso de Nomenclatura Botánica de Viena, págs. 3-13.
1905. Reglas de Nomenclatura Botánica propuestas en el Congreso de Viena 1905, anotadas por el académico correspondiente R. P. L. N. (1). (Mem. R. A. C. y Art. Barc. Vol. VI. N. 6.)
1908. 1) Plantas de Pasión. 2) Botánicos suizos en Zaragoza. (Cosmorama científico, "Esperanzas".)
1908. Botánicos de Europa. Zaragoza ("Esperanzas").
1908. Algunos líquenes sudamericanos. (B. R. S. Españ. H. N., págs. 395-400. Octubr.)
1909. Líquenes de las Islas Azores. (Broter., págs. 46-52.)
1910. Líquenes de Aragón. (B. Soc. Arag. C. N., páginas 5-48.)
1913. Sinopsis de los líquenes de las Islas de Madera. (Broteria, págs. 1-107.)
1919. Los plátanos de nuestros paseos. (El Salvador. Mar.)
1927. Las Palmeras de la India. (Ibérica, N. 666, páginas 120-21. Febrero.)

(1) En este Congreso, pretendiendo que se admitiese al castellano, logró, mediante las gestiones que hizo para este efecto, que el latín fuera la lengua universal en las descripciones.

V. AGRICULTURA

- 1907, 1908. 1) El mayor olivar del mundo.
 2) Los que más azúcar consumen.
 3) Los que más café consumen en Europa.
 4) Los bosques de Europa.
 "Esperanzas". Zaragoza.
1912. Agricultura: Contra la langosta. (R. Sal terræ, páginas 761-62. Agosto.)
1912. Recuerdos de la conferencia agrícola dada en Valdealgorfa (Zarag.) (B. Parroquial de Valdealgorfa, 1913, págs. 10-11. Dic.)
1912. 1) El profesor Silvestri en Zaragoza. 2) La labor del profesor Silvestri en Zaragoza ("El Noticiero").
1924. Insectos perjudiciales a las plantas cultivadas. (Rev. Ac. Cienc. Zaragoza, págs. 35-54.)
1924. Enemigos y amigos de las plantas cultivadas, especialmente del olivo y remolacha (1). (Rev. Social y Agrar. Madrid. N. 67. Nov.)
1925. Insectos útiles a la Agricultura. (Almanak Agricola Brasileiro. 1925.)

VI. GEOLOGIA

1900. La cueva de Maderuela en Vera (Zarag.) (B. S. Española H. N. Dic., págs. 1-15.)
1903. Notas geológicas. La cueva de la Sima en Ricla (Zaragoza.) (Bol. S. Esp. H. N., págs. 1-4. Enero.)
1904. Variedad: El Sol y sus planetas. (B. Soc. Arag. C. N. T. III. Enero-Nov.)
1904. Colección de minerales. (Pág. Escolares. Nov.)
1905. Renglones de H. N. IV. Cómo se arregla una colec-

(1) Conferencia del R. P. L. Navás, S. J., en el curso social agrario celebrado en Zaragoza al inaugurarse la casa del Sindicato Central de Aragón de Asociaciones Agrícolas Católicas.

- ción de minerales. (Pág. Escolares, págs. 39-40. Mayo.)
1905. V. Cristalizaciones. (Pág. Escolar., págs. 99-100. Enero.)
1905. VI. Mineralogía microscópica. (Ibíd., págs. 163-64. Noviem.)
1905. Eclipse anómalo. ("El Noticiero", Zaragoza.)
1906. 1) El oro del mundo. 2) A qué altura se levanta nuestra atmósfera. (Pág. Escolares. Dic.)
1907. El número de las estrellas. (Páginas Escolares.)
- 1907, 1908.
- 1) Hacia el Polo Norte (1).
 - 2) Viajes al Polo Norte.
 - 3) Viajando en la cola de un cometa.
 - 4) En busca del frío.
 - 5) La producción mundial del oro en 1908.
 - 6) Mirando al cometa Halley.
 - 7) Curiosidades lunares.
 - 8) Producción mundial del oro en 1909.
 - 9) Acontecimiento histórico (sepulturas prehistóricas).
 - 10) Antigüedades.
 - 11) Piedras preciosas.
 - 12) El número de las estrellas.
 - 13) El reino de los metales.
 - 14) ¿Quién sabe por qué es salado el mar?
 - 15) El helio es gas permanente.
 - 16) Dos grandes problemas hidráulicos en uno.
 - 17) El conquistador del Polo Norte.
 - 18) El círculo de mayor hinchazón de la tierra.
 - 19) Gigantes y Pigmeos entre los astros.

(1) Son comunicaciones de pocas líneas que, bajo el nombre de un pseudónimo, enviaba el R. P. Navás a varias revistas. Véase la pág. 54.

"Esperanzas. Zaragoza.

1908. La familia de Júpiter. (Esperanzas. Zaragoza.)
1909. Sobre falsos fósiles. (Bol. Soc. Arag. C. N., páginas 163-104. Octubre.)
1909. Cullinam I y Cullinam II (diamantes). (Esperanzas, páginas 195-96.)
1912. Las exploraciones de las cavernas (1). (Sal Terræ, páginas 558-59. Junio.)
1913. Extensión del Universo. (Páginas Escolares, páginas 100-106. Febr.)
1913. Observaciones de H. N.: Cómo se forma una colección de minerales. (Rev. "Educ. Hisp.-Amer.", páginas 60-64. N. 24. Febr.)
1920. Fósiles del oligoceno de Libros (2). (Teruel). (Ibérica. N. 326, págs. 282-83. Mayo.)
1920. Mina prehistórica de Cobre. (Ibérica. N. 346, páginas 201-204.)
1920. Los grandes enigmas de la Geología. (Sal Terræ, páginas 617, 18.)
1921. Nuevos yacimientos del Paleolítico de Madrid. (Ibérica. N. 368, págs. 152-54. Marzo.)
1922. Algunos fósiles de Libros (Teruel). (B. S. Ibér., páginas 52-61. Marzo-Abril. Nov.-Dic., páginas 172-75.)
1924. Otros fósiles de Libros. (Ibérica. N. 528, pág. 319. Mayo.)
1925. El Moncayo y sus valles aragoneses. (Rev. Ac. Cienc. Zarag., págs. 67-89, y "El Salvador", págs. 112-115. Mayo.)
1926. El Moncayo, Parque Nacional. ("El Noticiero", de Zaragoza.)
1926. Del mioceno de Aragón. (Ibér. N. 632, pág. 378. Junio.)

(1) En este artículo habla de un crustáceo que describió el Reverendo Padre Pujula, S. J., a quien me place recordar por haber sido después del R. P. Joaquín M. de Barnola, S. J., el primero que encaminó mis pasos por el camino de la Historia Natural.

(2) La famosa Rana Pueyoi Nav., ha hecho gran ruido en el mundo científico. (Véase "Una nueva fauna lacustre", por Bather, T. A.)

VII. EXCURSIONISMO

1899. Una excursión al Montsant. (Actas Soc. Españ. H. N. Enero-Febrero-Junio.)
1901. Una excursión científica a la Sierra Nevada. (B. I. Catal. H. N., pág. 40. Dec.)
1904. Mis excursiones durante el verano de 1904. (Bol. Soc. Arag., págs. 11-35.)
1904. Excursión de la Soc. Aragonesa de C. N. a la Sierra de Guara en Julio. (B. S. Arag., págs. 27-57.)
1906. Excursión anual de la Soc. Arag. C. N. al Pirineo Aragonés. (B. S. Arag., págs. 199-213.)
1909. Notas Zoológicas. Una visita a Valdealgorfa (Terral). (B. Soc. Arag. C. N., págs. 197-201. Noviembre-Diciembre.)
1910. Mis excursiones entomológicas durante el verano de 1909. (Extr. B. I. Catal. II. N., págs. 1-27. Abril.)
1910. Notas entomológicas (2.^a Ser.). 2.^o Excursiones por Cataluña y Mallorca. (Soc. Arag. C. N. T. X. N. 9, págs. 240 Nov.)
1911. Notas entomol. 3. Excursión por los alrededores de Granada. (B. S. Arag. T. X. N. 12, págs. 204-11. Diciembre.)
1913. Notas entomol. 4. Excursión por los alrededores de Zaragoza. (B. S. Arag., págs. 61-101. Marzo.)
1913. Mis excursiones por el extranjero en el verano de 1912. (R. A. C. Art. Barcel., págs. 479-514. Agosto.)
1915. Excursiones por el Norte de España. (Congr. de Valladolid. Ses. 25 Octubr., págs. 161-79.)
1915. Excursiones científicas por el Norte de España. (Ibérica. N. 106, págs. 24-29. Octubr.)
1916. Excursiones científicas por Andorra y Norte de España. (Ibérica. N. 154, págs. 377-79. Sept.)
1916. Excursiones al Valle de Arán (Lérida), 17-28 Ju-

- lio 1915. (B. S. Arag. C. N., págs. 179-94. Octubre.)
1916. Excursiones entomològiques al Nord de la Prov. de Lleida. (B. I. Catal. H. N., págs. 150-58. Dic.)
1917. Excursión científica del verano de 1917.
1.^a Ser. (Ibérica. N. 197, págs. 235-38. Julio.)
2.^a Ser. (Ibérica. N. 207, págs. 394-96. Dic.)
1917. Excursión entomológica por el N. de la Prov. de Lérida. (B. I. Catal. H. N., págs. 36-49.)
1918. Excursiones entomológicas durante el verano de 1918. (R. A. C. Art. Barcel. Vol. XV. N. 5, páginas 181-214. Agosto.)
1918. Excursiones entomológicas en el verano de 1918. (Ibérica. N. 273, págs. 233-37.)
1919. Excursión de Julio. (Rev. "El Salvador", página 169.)
1919. Mis excursiones científicas del verano de 1919. (M. R. A. C. Art. de Barcel. Vol. XVII, págs. 143-69.)
1919. Excursión entomológica del verano de 1919. (Ibérica. N. 310, págs. 24-29.)
1920. Excursión al Valle de Ordesa (Huesca). (B. Soc. Ibér. C. N. Febrero, págs. 37-44.)
1920. Excursión de Agosto. ("El Salvador", página 271. Febrero.)
1920. Excursión a Grañena de Cervera (Lérida). ("El Salvador", págs. 420-21. Sept.)
1921. Excursión científica realizada durante el verano de 1920.
1921. Excursión entomológica del verano de 1920. (Ibér. N. 370, págs. 186-89. Marzo.)
1921. Excursión científica del verano de 1921. (Ibérica. N. 406, págs. 362-85.)
1921. Excursión científica a María y a Cadrete. ("El Salvador". Dic.)
1922. Mis excursiones del verano de 1922. (Ibérica. N. 455, páginas 346-49.)
1922. Excursions entomològiques de l'Istiu de 1922. (Extret Arxius Inst. Cienc. Barcel. 34 págs. Dic.)

1922. Mis ocios en Veruela durante el verano de 1921. ("El Salvador", págs. 65-69.)
1922. Mis excursiones entomológicas durante el verano de 1921. (Soc. Entom. Esp., págs. 107-19. Junio-Octubre.)
1922. Dos veces a la cumbre del Moncayo. ("El Salvador", págs. 281-85. Nov.)
1923. Mis excursiones científicas del verano de 1923. (Ibérica. N. 508, págs. 392-96. Dic.)
1923. Excursión científica a la comarca de Tarrasa (1). 1923. 5-7 de Julio. (B. I. Catal. H. N. Vol. III. N. 9, pág. 155. Dic.)
1923. Excursiones por Aragón durante el verano de 1923. (B. Soc. Ibér. C. N., págs. 161-76. Dic.)
1923. 3. Excursión del verano de 1922. Agosto 148-51. ("El Salvador".)
1924. Mis excursiones entomológicas del verano de 1924. (Ibérica. N. 564. Febr.)
1924. Excursió entomològica al Cabrerés (Gerona - Barcelona). (Tréb. Mus. C. Natur. Barcel. Vol. IV. N. 10, páginas 3-59, Agosto.)
1924. Mis excursiones entomológicas del verano de 1924. (Broteria. Ser. Zool. Vol. XXI, fasc. III, páginas 115-150. Dic.)
1925. Mis excursiones científicas a Lión, Ginebra y Roma. (Ibérica. N. 614, págs. 89-93. Febr.)
1925. Dos excursiones del verano por Aragón. ("El Salvador", págs. 203-04. Nov.)
1925. Mis excursiones del verano de 1925. (Broteria. Ser. Zool. Vol. XXII, fasc. III, págs. 131-140. Dic.)
1925. Mis excursiones científicas del verano de 1925. (Ibérica. N. 606. Dic.)
1926. Mis excursiones científicas del verano de 1926. (Ibérica. N. 663, págs. 74-76. Enero.)

(1) Hablando de esta excursión, dijo uno, con frase expresiva, que el R. P. Navás era "el més empedernit excursionista dels qui hi prengueren part".

1927. Mis excursiones científicas del verano de 1926 (1).
(Rev. A. Cienc. Exact. Fís. Natur. de Zaragoza (2). T. X. 1926.)

VIII. NECROLOGIAS

1901. El Barón Edmundo de Selys-Longchamps (2). (Soc. Esp. H. N., págs. 1-4. Enero.)
1902. D. Miguel Cuní y Martorell (4). (Soc. Arag. de C. Natur. 1-8. Junio.)
1905. Roberto Mac Lachlan (5). (B. I. Catal. H. N., páginas 44-46.)
1905. Sabio español secular ("El Noticiero").
1906. El Dr. Pedro Kempny (6). (Soc. Arag. C. N., páginas 182-85.)
1906. El abate Boulay. (Barcelona. A. López Robert. Impr. Calle Conde del Asalto, 63.)
1907. El abate Boulay. Datos biográficos. (Nóm. R. Ac. C. y Art. Barcelona, págs. 1-8.)
1907. El abate Boulay. (Razón y Fe, págs. 1-4. Febrer.)
1908. El Rvdo. D. Bernardo Zapater, Pbro. (Bol. R. Soc. Españ. H. N., págs. 131-35. Marzo.)
1909. Ilmo. Sr. D. José Pardo Sastrón. (Soc. Arag. C. N., páginas 91-96. Marzo-Abril.)

(1) Fué ventaja grande y envidiable el haberme agregado a estas accidentadas excursiones, haciendo las primeras armas bajo la conducta y en compañía de dos veteranos, el R. P. L. Navás y Sr. A. Codina. "Con nosotros venia, para participar de nuestra excursión, el joven jesuita P. Ignacio Sala, actual profesor de Historia Natural en el Colegio del Salvador (Zaragoza), y se entrenaba para mejores empresas." (Pág. 83.) Parecen proféticas estas últimas palabras, pues antes de cumplirse un año ya me hallaba por estas encantadoras regiones de la India, en donde he fundado el primer Museo de H. Natural en el Colegio de Bandra (Isla de Salsette), y llevo capturados en Khandala especies nuevas de insectos para la ciencia. Agradezco a mi maestro de entomología el que me haya dedicado el Neuróptero *Neopannorpa Salai*.

(2) Es miembro numerario y se puede decir que el alma de esta Academia.

(3) Carteábase frecuentemente con este insigne neuropterólogo, que puede llamársele el "Príncipe de la colección de Odonatos", pues, al morir en 1900, dejaba más de 1,550 especies en el R. Museo de Bruselas. También hay otro eminente odanotólogo, que cita a veces el R. P. Navás, y es Mr. Philip P. Calvert.

(4) Dedicó a este naturalista amante de las bellezas del campo el *Ascalaphus Cunii*.

(5) El R. P. Navás siempre encontró palabras de aliento y acertada dirección en este insigne neuropterólogo inglés.

(6) Como quiera que era muy versado en el estudio de los Pérlidos y Mirmeliónidos, siempre ha tenido en mucho el R. P. Navás los estudios de este su amigo, que murió en 1906.

1909. P. Furgús, S. J. (B. Inst. Catal. H. N., páginas 110-111.)
1910. El R. P. Luis Sodirol, S. J., Botánico del Ecuador. (Razón y Fe. Enero.)
1922. 3.^{er} aniversario del fallecimiento del Ilmo. Sr. D. José Pardo Sastrón. (B. Parroq. de Valdealgofa, Zaragoza. Págs. 18-22.)
1919. M. I. Sr. Dr. Jaime Almera. (Razón y Fe, páginas 95-97. Mayo.)
1920. Edmundo Reitter. (Ibérica. N. 329. Mayo.)
1925. El R. P. Joaquín M.^a de Barnola, S. J. (1). (Ibérica, Junio, 1925. Rev. Ac. Cienc. Zaragoza.)

IX. CONGRESOS CIENTIFICOS

1904. El 6.^o Congreso Zoológico Internacional de Berna. (Pág. Escolares, págs. 1-2. Agosto.)
1905. El 2.^o Congreso Internacional de Botánica en Viena (2) (11-18 Junio 1905). (Bol. S. Arag., páginas 1-8.)
1905. Observations sur le Congrès de Botanique de Vienne. (Secc. Geogr. Botan., págs. 9-16.)
1905. El Congreso Intern. de Botánica en Viena. (Pág. Escolares, pág. 184. Dic.)
1905. Congreso Zool. Intern. de Berna. Agosto. (Rev. Razón y Fe, págs. 488, 452. Dic.)
1906. El Congreso geológico internacional de México. (B. R. Soc. Esp. H. N., págs. 517-21. Dic.)
1908. 1) Nuevos preparativos para el 1.^{er} Congreso de Naturalistas Españoles.
2) 1.^{er} Congreso de Naturalistas Españoles.
3) Los Congresos de Zaragoza.

(1) El R. P. Barnola, S. J., fué por muchos años el compañero inseparable junto con el Sr. A. Codina en las periódicas excursiones que verificaban, sobre todo por Cataluña. El R. P. Navás, S. J., en testimonio de gratitud le ha dedicado varias especies.

(2) Dejando aparte los varios congresos tenidos en España, el R. P. Navás ha asistido a los internacionales de Viena (1905), Gratz y Bruselas (1910), Ginebra y Oxford (1912), Mónaco (1913), Zurich y Grenoble (1925), Budapest y Roma (1927).

- 4) Algo sobre el 1.^{er} Congreso de Naturalistas Españoles (1). ("El Noticiero".)
1910. El 2.^o Congreso de la Asociación Española para el Progreso de las Ciencias, celebrado en Valencia los días 15-20 Mayo 1910. (Razón y Fe, Julio, 5 págs.)
1911. Congreso de Entomología de Bruselas, 1-6 Agosto, y de Zool. de Graz, 15-20 Agosto. (Razón y Fe, 4 págs., Abril.)
1912. El II Congr. Intern. de Entomología de Oxford (2) (5-10 Agosto 1912), y el XIV de Antropología y Arqueología Prehistórica de Ginebra (9-15 Septiembre 1912). (8 págs. Raz. y Fe.)
1913. Congreso IX de Zoología de Mónaco, 25-29 Marzo 1913. (Razón y Fe, 6 págs. Dic.)
1920. La luz revelada en los Congresos Científicos. (Sal Terræ. Dic.)
1923. Congreso de la Asoc. Francesa para el Progreso de las Ciencias. (Ibérica. N. 491, pág. 116. Sept.)
1924. El P. Navás en Lieja y Amsterdam. (El Salvador. Págs. 150-51. Agosto.)
1925. En los Congresos de Zurich y Grenoble. (El Salvador, págs. 173-74. Sept.)
1926. A León, Ginebra y Roma. (El Salvador, Abril, páginas 757-77; Mayo, 91-93.)
1926. El P. L. Navás en el Congreso de Entomología de Zurich. (Cartas edificantes. Prov. Aragón, 389.)
1927. Mi segunda ida a Roma. (El Salvador, págs. 24-28. Febrero.)
1927. I. En los Congresos de Budapest y Roma. (El Salvador. Nov.)
1927. II. En los Congresos de Budapest y Roma. (El Salvador. Diciemb.)

(1) De las iniciativas del P. Navás surgió la idea de la "Asociación para el Progreso de las Ciencias" (periódico "El Regional", 1908), y él fué el que organizó el primer Congreso de naturalistas españoles.

(2) En este Congreso, así como años antes en el de Viena, propuso que se admitiese la lengua castellana, como de hecho ha sucedido ya. (Revista "Vida Intelectual", Santa Fe, Dic. núm. 33, págs. 1-5.)

X. CRONICAS Y RESEÑAS CIENTIFICAS

1904. Crónica científica H. N. (Razón y Fe, págs. 541-550. Dic.)
1905. Crónica científica H. N. (Razón y Fe, p. 349-358.)
1906. Crónica científica H. N. (Razón y Fe, págs. 1-7. Febrero.)
1908. Crónica científica. 1.^{er} Congr. de Naturalistas Esp. 7-10 Oct. 1908. (R. S. Arag. C. N., pág. 27-32.)
1912. Crónica científica. (B. Soc. Arag. C. N., págs. 217-24. Julio-October.)
1915. Reseña científica de Historia Natural.
1.^a Ser., págs. 365-71.
2.^a Ser., págs. 207-214
(Rev. Razón y Fe.)
1916. Reseña científica H. N.
1.^a Ser., págs. 355-61.
2.^a Ser., págs. 178-85.
(Razón y Fe.)
1917. Reseña científica H. N.
1.^a Ser., págs. 355-61.
2.^a Ser., págs. ?
(Razón y Fe.)
1918. Reseña científica H. N.
1.^a Ser., págs. 352-59.
2.^a Ser., págs. 208-215.
(Razón y Fe.)
1919. Reseña científica H. N.
1.^a Ser., págs. 89-98.
2.^a Ser., págs. 353-60.
(Razón y Fe.)
1920. Reseña científica H. N.
1.^a Ser., págs. 345-56.
2.^a Ser., págs. 207-14.
(Razón y Fe.)
1921. Reseña científica H. N.

- 1.^a Ser., págs. 473-82.
2.^a Ser., págs. 221-27.
(Razón y Fe.)
1922. Reseña científica H. N.
1.^a Ser., págs. 346-53.
2.^a Ser., págs. 336-47.
(Razón y Fe.)
1923. Reseña científica H. N.
Págs. 336-347.
(Razón y Fe.)
1924. Reseña científica H. N.
1.^a Ser., págs. 343-52.
2.^a Ser., págs. 85-93.
(Razón y Fe.)
1925. Reseña científica H. N.
1.^a Ser., págs. 353-62.
2.^a Ser., págs. 47-57.
(Razón y Fe.)
1926. Reseña científica H. N.
1.^a Ser., págs. 75-87.
2.^a Ser., págs. 531-41.
(Razón y Fe.)

XI. MUSEOS DE HISTORIA NATURAL

1905. Renglones de H. N. VII. Los Museos de H. N. de Londres. (Págs. Escolares, pág. 135. Sept.)
1906. Renglones de H. N. VIII. El Museo de H. N. del Colegio del Salvador. (Págs. Escolares, páginas 56-58. Abril.)
1906. Por los Museos de Europa. Notas de mi viaje a Viena, Berlín, Londres y París. 3 de Junio a 1.^o de Agosto 1905. (Razón y Fe, 43 págs.)
1919. Nuevas adquisiciones del Museo de H. N. de Zaragoza. ("El Salvador", pág. 127. Junio.)

1920. Notable adquisición del Museo del Colegio del Salvador. ("El Salvador", págs. 339-40. Mayo.)
1920. Nueva adquisición del Museo de H. N. ("El Salvador", págs. 362-63. Junio.)
1920. De nuestros Museos. ("El Salvador", página 440. Octubre.)
1921. Última adquisición del Museo de H. N. ("El Salvador", pág. 19. Enero.)
1921. Nueva adquisición del Museo de H. N. ("El Salvador", págs. 215-16. Octubre.)
1923. Nuevas adquisiciones del Museo de H. N. ("El Salvador", Febr., págs. 34-35.)
1924. El Museo de H. N. del Salvador en el de Londres. ("El Salvador", pág. 48.)
1924. Última adquisición del Museo de H. N. ("El Salvador", pág. 223. Diciembre.)
1926. Nuevas adquisiciones del Museo de H. N. ("El Salvador", págs. 25-28. Febrero.)

XII. MISCELANEA

1885. *Analysis nonnullorum operum classicorum ex auctoribus latinis, graecis et Hispanis ad scholam rhetoricae accomodata a P. L. N. (1).* (Minorisae in Collegio St. Ignatii. MDCCCLXXXV, pág. 413 (en velografía).
1895. *Nociones elementales de Cosmografía.* (Zaragoza, Colegio del Salvador (pág. 40, en velografía).
1897. *Nociones elementales de Cosmología y Teodicea.* (Zaragoza, Coleg. del Salv., pág. 232, en velografía.)
1904. *Un viaje aéreo o mil kilómetros en globo* ("El Noticiero").

(1) El R. P. L. Navás, S. J., fué seis años profesor de Retórica. Desde 1881-84, en el Colegio de Ntra. Sra. de Veruela, donde se da formación literaria a los jóvenes jesuitas. Desde 1884-88 enseñó la misma asignatura en el Colegio de San Ignacio (hoy cerrado), en Manresa.

1907. Linneo, Lamarck-Latreille. ("El Noticiero", páginas 101-102. Julio.)
- 1907, 1908. 1) Cómo se quitan las pecas (1).
 2) Los que más huevos comen.
 3) Nuevo triunfo de la ciencia clerical española.
 4) Dientes de oro.
 5) Un nuevo fabricante de perlas.
 6) Cultura Japonesa.
 7) Crecimiento de las grandes ciudades.
 8) Los que hablan por telégrafo.
 9) Guerra sangrienta en la India.
 10) Para los que no quieren ser calvos.
1908. Uso del papel (Esperanzas).
1910. Progreso realizado por las Cienc. Nat. en España durante el siglo xx. (Congres. Granada. Ses. 19. Mayo 1910.)
1919. Rasgo científico de Zaragoza ("El Noticiero").
1919. Del campo científico. (Rev. "El Salvador", páginas 388-89. Oct.)
1920. Del campo científico. ("El Salvador", página 398. Agosto.)
1922. Mis impresiones sobre las fiestas jubilares de mi entrada en religión. ("El Salvador", págs. 281-85. Noviembre.)
1923. Un "souvenir" del Congreso Internacional para la Protección de la Naturaleza. ("El Salvador", Julio, págs. 137-39.)
1926. La Sociedad Científica de Bruselas. (Ibérica. N. 644, páginas 169-70. Octubre.)

N. B. Omítense todas las notas bibliográficas y varios artículos sueltos.

(1) Véase la nota de la pág. 54

Comunicaciones entomológicas

POR EL

R. P. LONGINOS NAVÁS, S. J.

10. Insectos de la India

1.^a Serie

Recientemente he recibido varios lotes de insectos de la India para nuestro Museo del Colegio del Salvador. Me los enviaron los PP. Zurbitu (Florencio) y Sala (Ignacio), que el año pasado fueron, respectivamente, Rector y Profesor de Historia Natural de este Colegio. Son dignos de mención los que llevo estudiados; y como otros quedan todavía por estudiar, acaso no menos interesantes, y espero nuevos envíos, he llamado 1.^a Serie esta lista que ahora ofrezco a la publicidad. Los enumeraré, según costumbre, por órdenes y familias.

PARANEURÓPTEROS

Familia LIBELÚLIDOS

1. *Potamarcha obscura* Ramb. Khandala (Bombay), 17. IX, 11. X. 1927. Todos los de Khandala fueron capturados por el P. Sala, S. J.
2. *Orthetrum glaucum* Brau. Khandala, 11-25. X. 1927.
3. *Orthetrum pruinatum* Burm. Khandala, 11-24. X. 1927; Vihlar Lake, 3. V. 1928.

4. *Orthetrum sabinum* Drury. Khandala, 25. X. 1927, Bombay, 19. IX. 1927; Vihlar Lake, 3. V. 1928. También los de Vihlar Lake, en la isla de Salsete, son capturas del P. Sala.

5. *Palpopleura sexmaculata* F. Kurseong (Himalaya,, 1928. Los de Kurseong son envíos del P. Zurbitu.

6. *Brachydiplax contaminata* F. Khandala, 22. X. 1927; Salsete, 15. IX. 1927.

7. *Acisoma panorpoides* Ramb. Vihlar Lake, 8 de Abril de 1928.

8. *Diplacodes trivialis* Ramb. Mahín (I. de Salsete), 27. IV. 1928.

9. *Crocothemis erythræa* Brull. Bandra y Borivli en la isla de Salsete, 28. XII. 1927; Andheri, en la misma isla, 3. V. 1928. Muchos ejemplares; uno de Vihlar Lake, 8. IV. 1928, con las alas cargadas de ácaros parásitos.

10. *Bradynopyga geminata* Ramb. Bandra y Andheri, 3. V. 1928; Vihlar Lake, 22. I. 1928.

Sobre este especie el P. Sala me da algunos datos interesantes, sobre todo referente a su *mimetismo*, que es útil consignar aquí.

“Siendo la India una vasta región tan rica en animales, obsérvase que gran número de insectos miméticos, en cuanto a la forma y al color, hállanse en este privilegiado país. Esto muestra una gran teleología, a mi manera de ver. Mi colección de insectos miméticos va siendo notable, acentuándose cada día con caprichosas formas.

Pues bien; dejando aparte otros órdenes, debo llamar la atención sobre un paraneuróptero altamente mimético. Lo hallé en una excursión que hice el 18 de Diciembre a Borivli (isla de Salsete).

Esta libélula para el reposo escogía una gran piedra ne-gruzca, moteada de manchas blanquecinas, que no era otra cosa que caparazones de fósiles marinos. *Nunca* en otras más claras que se hallaban por aquellos alrededores.

Observando que se dirigían varias a esta piedra, intenté capturarlas. Mas todo en vano. Acosadas se subían a un lugar inaccesible para mí y expuesto a que rodase abajo. Aun

así me resolví a subir, y entonces ellas, presurosas y ladinas, se fueron a la parte inferior. Estando ellas aquí abajo, a la altura de mis ojos, era incapaz de distinguir las a primera vista, a pesar de que un niño indio más lince me decía: La tiene enfrente... Daba un rápido mangazo y ellas huían furtivamente. Yo estaba desesperado de tantas idas y venidas, subidas y bajadas, hasta que después de *media hora* de lucha sin tregua (no exagero) le puse a una la manga, no de lado, sino de plano, y la obligué a meterse en el fondo de ella”.

En una carta recibida hace poco añade:

“Cada vez me confirmo más en que el insecto es consciente de esta arma de protección. Lo he visto ya en varias partes de esta isla de Salsete y *siempre* se posa en piedras, tubos, paredones oscuros; nunca lo he visto en una piedra clara o sobre una rama verde de las plantas”.

11. *Neurothemis Fulvia* Drury. Khandala, 14-25 de Octubre de 1927.

12. *Neurothemis intermedia* Ramb. Khandala, 17-23 de Octubre de 1927.

13. *Trithemis Aurora* Burm. Bandra, 4 de Enero de 1928, Vihlar Lake, 3 de Mayo de 1928. Un ejemplar ♀ con el extremo de las alas sombreado, raro en las colecciones. Kurseong, 1928.

14. *Trithemis festiva* Ramb. Bandra, 4 de Enero de 1928, Vihlar Lake y Andheri, 3 de Mayo de 1928; Kurseong, 1926.

15. *Pantala flavescens* F. Kurseong, 2 de Abril de 1928; Khandala, 25 de Octubre de 1927, otro ejemplar de Bombay.

16. *Rhyothemis variegata* L. Vihlar Lake, 3 de Mayo de 1928. Es útil trasladar aquí lo que el P. Sala escribe de esta hermosa libélula de la isla de Salsete:

“La capturé en las inmediaciones del gran lago Vihlar, en uno de los arroyos por donde se escurre el agua sobrante.

Con gran sentimiento no me fué dable internarme por aquellas espesuras, de paisaje tropical, que rodean al lago. El gobierno, atendiendo a vistas higiénicas, lo ha prohibido severamente.

Así tienen puestos varios guardas con fusil, que vigilan continuamente, y cruzan el lago repetidas veces en canoa; y para que ningún indio se bañe, está lleno de cocodrilos, que dejan los huevos en una isleta colocada en el centro. De esta manera logran que el agua llegue limpia y sin gérmenes patógenos a la ciudad de Bombay, en formidables tubos que atraviesan la isla de Salsete.

Mas dejando aparte estas y otras notas de turista, demos las siguientes observaciones biológicas acerca de esta libélula.

Parece que su área aquí no es muy extensa. Así no la he podido aún encontrar en otras partes de esta isla, donde he hecho excursiones varias veces. Aun en este sitio donde la cacé, parecían estar localizadas en las cercanías del arroyo y no se extendían en su vuelo unas millas más allá, en los bosques de palmeras o mangos y bayanes.

Lo curioso es que prefieren volar muchos juntos, verbi-gracia, unos 20, o más de 40, más bien que divagar solitarios. Se compone este escuadrón de biplanos, de muchas ♀ y unos pocos ♂.

Lo más notable de todo es el *vuelo*. Por horas enteras danzan en el aire, estacionándose en un trecho de pocos metros. El vuelo es entonces pausado, mas pronto emprenden un vuelo rápido de huída, si se les molesta.

Para estas evoluciones buscan un sitio soleado y algo elevado del torrente, no gustando, al parecer, ni de acercarse al agua ni a sitios sombreados, cual lo hacían la mayoría de las libélulas de aquellos parajes”.

N. B. En Ris no la veo citada de la región de Bombay; la más próxima es Calicut, en el Malabar.

Tengo a la vista 2 ♂ y 1 ♀, pertenecientes a la forma típica. Sin embargo en los dibujos, sobre todo del ala posterior del ♂, difiere algo del tipo de Ceilán figurado por Ris (pl. IV).

17. *Tramea limbata* Desj. Khandala, 23 de Octubre de 1927.

Familia ÉSNIDOS

18. *Anax Bacchus* Hag. Kurseong (Himalaya), Abril de 1928.

19. *Caliaeschna acutifrons* Martin (fig. 1).

El tipo es ♀. Martin (Coll. Selys-Longchamps, *Æschnines*, Bruxelles, 1908, p. 111) dice: "♂ inconnu". Será, pues, indispensable dar alguna característica del ♂.

Caput grande, facie olivacea, labro viridi, antice fusco limbato; fronte desuper visa triangulari, medio prominente, ferruginea, fusco dense pilosa; triangulo occipitali minimo.

Thorax fuscus, linea humerali viridi-olivacea, 2 fasciis obliquis ad pleuras flavis, superne in medio superiore viridi limbatis.

Abdomen inferne fulvo-ferrugineum, superne fuscum, basi inflatum, auriculis prominentibus, flavis, primo et secundo segmento stria dorsali longitudinali flava, ceteris fere margine posteriore fulvo; 3.^o segmento medio fortiter angustato, ceteris cylindricis; cercis superioribus (fig. 1, a) longis, fuscis, in tertio basali angustis, lanceolatis, apice acutis, 4,8 mm. longis; cerco inferiore $\frac{2}{3}$ superiorum, testaceo, apice fusco.

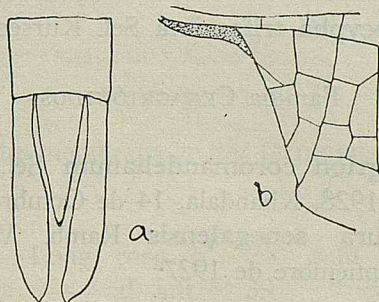


Fig. 1

Caliaeschna acutifrons ♂ Martin

a. Extremo del abdomen

b. Angulo axilar del ala posterior

Pedes rubro-testacei, quarto apicali femorum et basi tibi-
arum fuscis.

Alæ reticulatione densa, stigmatè brevi, fusco, interne forte pallidiore; membrana ferrugineo leviter tincta; reticulatione fusca; triangulo discali longo, 3-4 venulis diviso; spatio basali 4-5 venulis reticulato.

Ala anterior 23-24 venulis antenodalibus, 16-18 postnodalibus, stigmatè 3 mm. minore.

Ala posterior (fig. 1, *b*) venulis antenodalibus 16-17, postnodalibus 18-20; membranula griseo-fulva; triangulo axillari 5 cellulis; circinno 8-10 areolis, inter hunc et triangulum axillarem duplici serie areolarum.

Long. corp. ♂	60	mm.
— al. ant.	43	"
— — post.	43,5	"

Patria. Kurseong (Himalaya), Nov. 1927, ded. P. Zurbitu, S. J.

Familia AGRIÓNIDOS

20. *Neurobasis chinensis* L. Kurseong, 1928.
21. *Rhinocypha unimaculata* Sel. Kurseong, varios ejemplares.
22. *Rhinocypha trifasciata* Sel. Kurseong.

Familia CENAGRIÓNIDOS

23. *Ceriagrion coromandelianum* Sel. Vihlar Lake, 3 de Mayo de 1928, Khandala, 14 de Octubre de 1927.
24. *Ischnura senegalensis* Ramb. Varsoba (Bombay), 22 de Septiembre de 1927.

NEURÓPTEROS

Familia ASCALÁFIDOS

25. *Glyptobasis dentifera* Westw. Khandala, 19-25 de Octubre de 1927.

Sobre esta especie decíame el P. Sala: "Los Ascaláfidos que le mando, de día prefieren descansar en la hierba. Entonces vuelan poco, si hay mucho sol; he observado que al atardecer sostienen más el vuelo, no muy alto.

26. **Helicomitus Salvatoris** Nav. (fig. 2).

Navás, Mem. Pont. Ac. Scienc., 1921, p. 220; El Salvador, 1924, p. 230, fig. ♀.

Siendo el tipo ♀, es conveniente añadir alguna frase para la descripción del ♂, aún inédito, en vista de ejemplares recientemente recibidos.

Abdomen nono et decimo segmentis testaceis, pilis fuscis; cercis superioribus (fig. 2) cylindricis, flexuosis, apice leviter incrassatis et introrsum concavis, testaceis, fusco pilosis; lamina subgenitali postice rotundata.

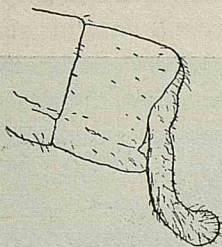


Fig. 2

Helicomitus Salvatoris ♂ Nav.

Extremo del abdomen

Alæ in adulto membrana leviter ferrugineo tincta; stigmatate aurantiaco.

Long. corp. ♂	25	mm.
— al. ant.	39	"
— — post.	29	"
— antenn.	24'5	"

Patria. India: Khandala (Bombay), 11-25 de Octubre de 1927. Leg. P. Sala, S. J. 2 ej. ♂ y otros 10 ♀. Debe de ser muy frecuente esta especie en aquella localidad. Hasta ahora

sólo había visto dos o tres ejemplares y no existía en mi colección.

Algunas hembras desovaron en el triángulo en que se las colocó. Los huevos son elipsoidales, de color ferruginoso, de menos de 2 mm. de longitud.

Familia MIRMELEÓNIDOS

Tribu *Palparini* Banks, 1911

27. *Palpares pardus* Ramb. Khandala, 19-25 de Octubre de 1927. 49 ejemplares.

En carta del 10 de Noviembre de 1927 me dice el Padre Sala: "De éstos le puedo enviar todos los que quiera V. R., pues sé los sitios en donde se hallan en abundancia (fig. 3).

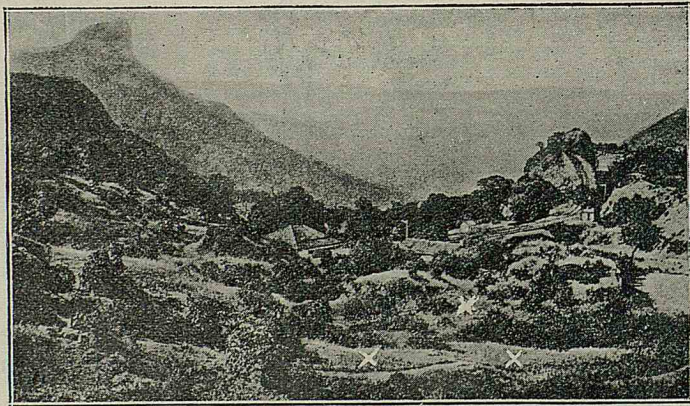


Fig. 3. Khandala

Nariz del Duque. Sitios × donde se cazan los *Palpares pardus* Ramb.

Durante el día reposan en la hierba de los prados. Levantan un poco el vuelo indeciso y al momento vuelven a caer a poca distancia en la hierba. De noche muestran mayor actividad, revolotean en torno de la luz y van por los techos como palpando".

28. *Stenares improbatus* Walk. Khandala, 1927; Bandra, 29 de Abril de 1928; un ejemplar.

Tribu *Myrmeleonini* Banks, 1911

29. *Grocus sagax* Walk. Khandala, 12 de Octubre de 1927. Bandra, Marzo de 1927, varios ejemplares. El P. Sala ha criado de larva esta especie y observado en ella costumbres análogas al *Myrmeleon* de Europa.

30. *Cueta Salai* sp. nov. (fig. 4).

Corpus flavum.

Caput macula nigra inter, ante et pone antenas, retrorsum in vertice medio in lineam continuata usque ad pronotum; macula fusca media in clypeo et labro; oculis fuscis; palpis flavis, ultimo articulo labialium externe fusco notato; antennis totis fusco-nigris, clava parum dilatata.

Thorax flavo pilosus, inferne duabus lineis longitudinalibus, media integra, lateralibus interruptis, præcipue in ♂. Pronotum leviter transversum, antrorsum leviter angustatum, lineis lateralibus tenuibus fuscis ad sulcum transversum interruptis; pilis lateralibus fuscis.

Abdomen flavum, apice fusco pilosum, inferne duabus lineis longitudinalibus nigris in tribus primis segmentis, subtotum fusco-nigrum a 4.^o, superne fascia media longitudi-

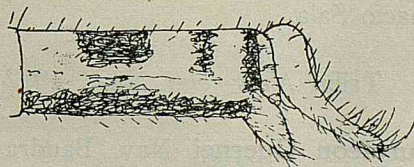


Fig. 4

Cueta Salai ♂ Nav.

Extremo del abdomen

nali nigra, in ♂ obsoleta, in tribus primis segmentis visibili; lamina subgenitali flava, declivi; cercis superioribus basi declivibus, mox cylindricis obliquis, flavis, apice nigris, nigro pilosis (fig. 4).

Pedes flavi, fusco setosi, calcaribus testaceis, in primo

pede medium primi articuli tarsorum excedentibus, in tertio æquantibus.

Alæ apice acutæ, margine externo convexo, stigmatè albi-
do, orbiculari; reticulatione plerumque fusca, linea plicata
antere pallida, distincta, posteriore parum manifesta; ve-
nis ramisque fulvo-pallido striatis; area apicali serie venu-
larum gradatarum divisa.

Ala anterior venulis plerisque ad insertionem, axillis fur-
cularum marginalium anguste in ♂, late crebreque in ♀
fusco limbatis; 9-11 venulis radialibus internis; sectore radii
12-13 ramis.

Ala posterior multo pallidior, in ♂ venulis paucissimis
angustissimeque fusco limbatis, in ♀ aliquot costalibus et
apicalibus, discalibus in quarto externo, axillis furcularum
marginalium in quarto externo et posteriore ultra cubitum
fusco limbatis; fere 12 venulis radialibus internis; sectore
radii 12-13 ramis.

	♂	♀
Long. corp.	43 mm.	28 mm.
— al. ant.	28 "	34 "
— — post.	24'8 "	31'4 "

Patria. India. Khandala, 16-25 de Octubre de 1927. 13 ♂,
3 ♀. P. Ignacio Sala.

Tribu *Neuroleini* Nav., 1912

31. *Neuroleon Guernei* Nav. Bandra, 17 de Abril
de 1928.

32. *Banyutus indicus* sp. nov. (fig. 5).

Similis lethali Walk.

Caput flavum, macula grandi inter, ante et pone antennas,
fusca, antrorsum in striolam utrimque justa genas producta;
occipite 2 striis longitudinalibus cum aliis pronoti continua-
tis et alia brevi anteriore media fuscis; oculis fuscis; palpis
flavis; antennis thorace longioribus (10 mm.), fuscis, flavo

anguste annulatis, apice leviter in clavam elongatam dilatatis.

Thorax flavus, inferne 2 striis longitudinalibus ad latera irregularibus fuscis. Pronotum leviter transversum, antrorsum vix angustatum, fuscum, 3 striis longitudinalibus flavis, media latiore. Meso-et metanotum fusca, fascia media longitudinali flava.

Abdomen fuscum, fulvo breviter pilosum, inferne saltem in medio basali fulvum.

Pedes flavi, nigro setosi, in primo et secundo femoribus tibiisque fusco punctatis; apice tiliarum et articularum tarsorum fusco; calcaribus testaceis, arcuatis, anterioribus quatuor primos tarsorum articulos excedentibus, articulo ultimo quatuor præcedentes simul sumptos æquante.

Alæ hyalinæ, irideæ, immaculatæ; rhegmate insensibili; reticulatione densa, subtota fusca, venis ramisque breviter

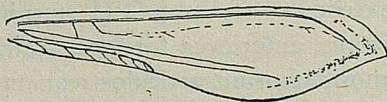


Fig. 5

Banyutus indicus Nav.
Ala posterior (esquemática)

fulvo interruptis; stigmatibus fulvo-albo, medium spatium inter subcostam et radium excedente, in ala anteriore elliptico, in posteriore suborbiculari minore.

Ala anterior 5 venulis radialibus internis; sectore radii 14-16 ramis; linea plicata posteriore distinctissima, in medio externo 3 areolis inter ipsam et cubitum; area axillari fere 15 venulis, 2 areolis internis venula divis. 15

Ala posterior (fig. 5) aliquot venulis in sexto externo alæ et axillis furcularum marginalium externarum levissime fusco limbatis, sensibilius in 6; una venula radiali interna; sectore radii 17 ramis; area cubitali externa ad medium ampliata, 3 areolis ibidem divisa, 2 interne et externe.

	♂	♀
Long. corp.	36 mm.	35'5 mm.
— al. ant.	38'5 "	38 "
— — post.	40'5 "	39'5 "

Patria. Khandala. 12-24 de Octubre de 1927. Varios ejemplares capturados por el P. Ignacio Sala.

El género *Banyutus* Nav. pareceme nuevo para el Asia. Esta especie se distingue fácilmente de sus congéneres por el contorno y figura de las alas.

33. *Hyloleon* gen. nov.

Etim. Del gr. ὕλη selva y λέων león.

Similis generi *Eidoleon* Pet.

Caput antennis elongatis, fere longitudine thoracis, clava elongata, parum dilatata.

Prothorax fere latior longitudine.

Abdomen cylindricum, ala posteriore brevius, cercis ♂ brevibus, subvalvæformibus; lamina subgenitali triangulari, vix abdomen excedente; stylis ♀ VII sterniti brevibus.

Pedes mediocres, anteriores fortiores, calcaribus fortibus, arcuatis, 4 primos tarsorum articulos æquantibus; tarsi articulo primo brevi, tribus sequentibus singulis brevioribus, subæqualibus, quinto tribus præcedentibus simul sumptis longiore vel illis longitudine æquali.

Alæ grandes, medio latæ, apice acutæ; area costali simplice, paucis venulis citra stigma furcatis, apicali venulis furcatis, serie venularum gradatarum manifesta.

Ala anterior pluribus venulis radialibus internis; sectore radii ultra furcam cubiti orto; area costali a basi ad stigma sensim dilatata, sed modice; linea plicata anteriore et posteriore manifesta, inter posteriorem et cubitum fere 4-5 areolis, inter eundem et marginem posteriorem fere totidem.

Ala posterior area costali parallela; una venula radiali interna; sectore radii citra furcam cubiti orto; nulla linea plicata manifesta; inter ramum anteriorem cubiti et marginem posteriorem convexum 4-5 areolis.

Cetera ut in *Eidoleon* Pet.

El tipo es la especie siguiente:

Se parece mucho al *Formicaleo* Leach, pero difiere en la mayor amplitud de las alas en medio, mayor cortedad del primer artejo de los tarsos y mayor longitud y robustez de los espolones; las líneas plegadas del ala anterior son mucho más manifiestas.

Del *Eidoleon* Pet. (Arkiv for Zool., 1918, p. 15) debe separarse por su propia característica "wings long and slender" y sobre todo, hablando del ala posterior. "Between M_2^a and the hind margin 3 rows of cells basally, 2 rows apically". En los ejemplares que poseo del *E. strigatus* Ramb. tipo del género así es en efecto; y el aspecto total es diferente.

34. *Hyleleon rhodocerus* sp. nov.

Étim. Del gr. *ῥόδον* rosa y *κέρας* cuerno; antenas de color de rosa.

Caput facie flava, vertice fusco, macula in striam fuscam inter antennas producta; occipite fusco, punctis fulvis; oculis fusco-cinereis; palpis flavis, ultimo articulo labialium externe fusco; antennis roseo-purpureis, fusco annulatis, clava elongata, parum dilatata, apice superne fusca.

Thorax fuscus, superne 3 striis longitudinalibus fulvis, media angustiore, in meso-et metanoto interrupta. Pronotum latius longitudine, antrorsum vix angustatum, angulis anterioribus rotundatis, pilis lateralibus albidis, sulco transverso in tertio anteriore sito.

Abdomen fuscum vel fusco-ferrugineum, pilis brevibus, fusco-cinereis; cercis superioribus flavidis, declivibus, attenuatis, valvæformibus; lamina subgenitali parum prominente, longis pilis arcuatis nigris dotata; stylis ♀ brevibus, cylindricis, fulvis, nigro pilosis.

Pedes flavii, teretes, fusco setosi, coxarum basi fusca; femoribus anterioribus et mediis dense fusco punctatis; calcaribus arcuatis, testaceis, quatuor primos tarsorum articulos æquantibus, apice articulorum tarsorum fusco.

Alæ medio latæ, apice acutæ, margine externo sub apicem levissime in ala anteriore, distinctius in posteriore concavo; stigmatibus roseo-purpureo, elliptico, nec costam attingente, haud fusco limitato; reticulatione subtota fusca, venis

pallido striatis; axillis furcularum marginalium, etiam in area apicali, fuscatis sive fusco limbatis; area apicali venulis gradatis fuscis fuscoque leviter limbatis.

Ala anterior aliquot venulis discalibus angustissime, 2 ultimis radialibus manifeste fusco limbatis; atomo fusco ad anastomosim rami obliqui cubiti et ad rhexma, in ♀ bino; 8 venulis radialibus internis; sectore radii 14 ramis; area axillari simplice, 2 venulis ad basim inter axillarem 1 et 2.

Ala posterior una venula radiali interna; sectore radii 15 ramis; in ♀ stria obliqua fusca lata à rhexmate extrorsum sensim attenuata et diluta, nec ramum ultimum sectoris radii attingente.

	♂	♀
Long. corp.	32 mm.	31 mm.
— al. ant.	32.5 "	34 "
— — post.	33 "	34 "

Patria. India. Khandala, 17-24 de Octubre de 1927.
Leg. P. Sala.

35. **Dolicholeon** gen. nov.

Etim. Del gr. *δολύχος* largo; por la longitud relativa de las antenas y alas.

Similis generi *Formicaleo* Leach.

Caput antennis longis, thorace longioribus, clava angusta, elongata, insertione minus distantibus latitudine primi articuli.

Prothorax transversus.

Abdomen cylindricum, alis brevius; lamina subgenitali triangulari; cercis superioribus valvæformibus.

Pedes mediocres vel graciles, calcaribus arcuatis, anterioribus quatuor, posterioribus tres primos tarsorum articulos superantibus, articulo quinto ceteros simul sumptos longitudine æquante.

Alæ angustæ, longæ, acutæ; area costali angusta, venulis simplicibus; area apicali angusta, longa serie venularum gradatarum divisa; area marginali posteriore simplice.

Ala anterior linea plicata anteriore et posteriore manifesta; ramo spurio cubiti ultra primam venulam cubitalem extenso.

Ala posterior nulla linea plicata distincta; areolis plerumque rectangularibus; area cubitali externa subtota biareolata, seu serie venularum gradatarum longa divisa.

El tipo es *Formicaleo substigmalis* Nav. (Insecta, 1917, p. 9, fig. 8).

36. *Dolicholeon substigmalis* Nav.

El tipo es ♀. Añadiré para el ♂ alguna frase que lo caracterice, sobre todo siendo el ejemplar que tengo a la vista más completo que el tipo.

Caput antennis longis, fuscis, apice articularum fulvo, 9'5 mm. longis.

Pronotum fuscum, linea longitudinali media et alia laterali irregulari fulvis.

Abdomen subtotum fuscum, fulvo et fusco breviter pilosum, tergitis maculis fulvis irregularibus parumque definitis; lamina subgenitali triangulari, apicem abdominis haud attingente, fulva, fusco pilosa.

Pedes flavi, fusco punctati et setosi; apice articularum tarsorum et ultimo superne toto fusco.

Ala anterior apice præter marginem externum umbris in limbum interruptum, a margine fere separatum, fuscum; area radiali 8 venulis internis; sectore radii 10 ramis.

Ala posterior 3 venulis ultimis radialibus fuscis fuscoque limbatis; sectore radii 11 ramis.

Long. corp. ♂	33	mm.
— al. ant.	36'5	"
— — post.	33'5	"

Patria. India: Kurseong (Himalaya), 19 de Abril de 1928. P. Zurbitu ded.

Familia CRISÓPIDOS

Tribu *Chrysopini* Nav., 191037. *Chrysopa herasina* sp. nov. (fig. 6).

Viridis.

Caput (fig. 6) læte viride, facie flava, stria arcuata sanguinea ante singulas antennas, stria longitudinali nigra ad genas et ad clypei latera, sanguineo limbatis, colore sanguineo latera clypei invadente; vertice deplanato; oculis in sicco æneis; striola occipitali sanguinea juxta oculos; antennis flavis? (maxima pars deest), articulo primo stria longitudinali externa nigra sanguineo limbata.

Thorax linea dorsali longitudinali media flava. Pronotum latius longitudine, antrorsum leviter angustatum, immaculatum (fig. 6).

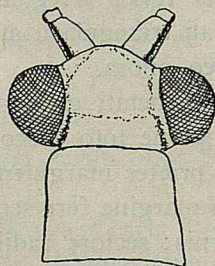


Fig. 6

Chrysopa herasina Nav.
Cabeza y pronoto

Abdomen viride, pilis viridi-flavis, inferne pallidius.

Pedes viridi-flavi, tibia posteriore leviter compressa, linea impressa longitudinali manifesta, tarsis flavidis.

Alæ angustæ, apice acutæ; reticulatione, stigmatè, pilis viridibus, fimbriis flavis.

Ala anterior venulis gradatis $\frac{3}{5}$, duobus primis seriei externæ et ultima procubitali leviter griseo-fusco limbatis; intermediis 4, prima ad quartum apicale cellulæ divisoriæ inserta.

Ala posterior venulis gradatis $\frac{2}{4}$.

Long. corp.	6'8 mm
— al. ant.	10'4 "
— — post.	8'7 "

Patria. Bombay, Diciembre de 1927. P. Enrique Heras. La he llamado *herasina* en obsequio del R. P. Enrique Heras, S. J., de quien la recibí; pues ya existe la *Chr. Herasi* Nav., de Filipinas.

38. *Chrysopa Rocasolanoi* sp. nov. (fig. 7).

Viridis.

Caput flavum, immaculatum, vertice et occipite viridibus; oculis in sicco fusco-nigris; palpis flavis; antennis ala anteriore longioribus, fuscis, apicem versus fulvis, primo articulo flavo, stria externa longitudinali fusca, superne latiore (figura 7 a).

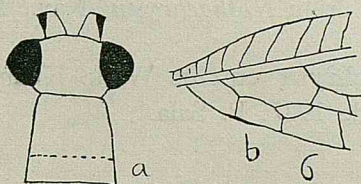


Fig. 7

Chrysopa Rocasolanoi Nav.

- a. Cabeza y protórax
b. Parte basilar del ala anterior

Thorax inferne flavo-viridis. Prothorax fere longior latitudine, antrorsum angustatus (fig. 7, a).

Abdomen inferne flavum, superne viride, linea media longitudinali flava, cercis ♂ totis flavis.

Pedes viridi-albi, tarsis flavis.

Alæ hyalinæ, irideæ, reticulatione et stigmatē viridibus, pilis tenuibus fuscis, fimbriis flavis, brevibus.

Ala anterior subacuta; venulis costalibus plerisque, prima intermedia, ultima procubitali et duabus primis gradatis seriei externæ et prima cubitali seu divisoria cellulæ nigris;

4 venulis intermediis, prima ad ultimum septimum cellulæ divisoriæ seu juxta ejus apicem inserta (fig. 7, *b*); gradatis $\frac{5}{7}$.

Ala posterior acuta, multis venulis nigratis, gradatis $\frac{3}{6}$ vel $\frac{4}{5}$.

Long. corp. ♂ 10 mm.

— al. ant. 15'3 "

— — post. 13 "

Patria. India: Khandala, 18 de Octubre de 1927, P. Sala.

He apellidado *Rocasolanoi* esta bella especie en obsequio del Sr. Presidente de nuestra Academia de Ciencias Prof. Antonio de Gregorio Rocasolano. A los méritos sobrantes que tenía para semejante dedicatoria se ha añadido la eximia benevolencia para conmigo, manifestada en esta misma Revista con ocasión de mi septuagenario.

Tribu *Nothochrysi* Nav., 1910

39. *Nothochrysa æqualis* Walk. Khandala (Bombay), 24 de Octubre de 1927. P. Sala.

MEGALÓPTEROS

Familia CAULIÓDIDOS

40. *Neoneuromus fenestralis* Mac Lachl. var. *Zurbittui* nov.

La forma de los apéndices abdominales me obliga a referir el ejemplar ♂ que tengo ante los ojos a la especie *fenestralis* Mac Lachl.; pero el tamaño, color y otros caracteres son tan diferentes del tipo, que debo formar una variedad nueva, que describiré en lo que le sea propio o convenga consignar.

Caput inferne testaceum, superne rubro-ferrugineum; fronte 3 maculis fuscis parum definitis; antennis nigris; ocellis interne nigro limbatis.

Pronotum longius latitudine, marginibus subparallelis, pone lineam mediam leviter angustatum, inferne fulvum vel fulvo-testaceum, superne rubro-ferrugineum, fascia laterali nigra. Meso-et metathorax fulvo-fusci, superne obscuriores.

Abdomen fulvum, cercis superioribus subtotis fuscis, apice interne emarginatis; inferioribus primo articulo in medio apicali fusco, secundo testaceo, sensim attenuato, apice subito in unguem angustato.

Pedes tibiis tarsisque fuscis, femoribus fulvis, anterioribus, basi excepta, fuscis.

Alæ reticulatione fusca, stigmate parum sensibili; venulis discalibus in tres series manifestas dispositis, interna 2, media pluribus venulis formata, ultra tertiam aliquot venulis gradatis vix quartam seriem formantibus.

Ala anterior membrana subtota fusco-grisea tincta, in area costali citra stigma hyalina, fere 24 venulis nigris, fusco limbatis; inter radium ejusque sectorem cellulis 3 primis medio hyalinis; 3 maculis hyalinis in area intermedia, circum pupillas pallidas, parum sensibiles; sectore radii 7-8 ramis; cubito 3 ramis externis, primo et secundo venula connexis.

Ala posterior membrana medio interno in area costali citra stigma hyalina, externa fusco tincta; pupillis 4 sensibilibus, quarta seu externa maculam albam formante, cubito ibidem retroflexo, seu area intermedia in hac macula dilatata; sectore radii 8 ramis; cubito 3 ramis inter se venula conjunctis.

Long. corp. ♂	42	mm.
— al. ant.	13	"
— — post.	42'5	"

Patria. India: Kurseong (Himalaya), Abril de 1928.

Un ejemplar en mi colección enviado por el R. P. Florencio Zurbitu, S. J., en cuyo obsequio lo he denominado.

MECÓPTEROS

Familia PANÓRPIDOS

41. *Neopanorpa Salai* sp. nov. (fig. 8).

Caput testaceum; macula elliptica nigra inter ocellos; oculis fuscis; prosostomate longiore thorace, testaceo, dorso fusciscente; palpis fuscis; antennis fuscis.

Thorax inferne fulvus, superne testaceo-ferrugineus, ad latera fuscens.

Abdomen fusco-nigrum, connexivo fulvo; tergito 3.^o ♂ medio in laminam longissimam producto (fig. 8, a), sensim attenuatam, tuberculum quarti tergiti tangentem, apicem quinti attingentem, in tertio basali fuscam, in reliquo fulvam; quarto tergito ♂ medio in tuberculum triangularem elevato;

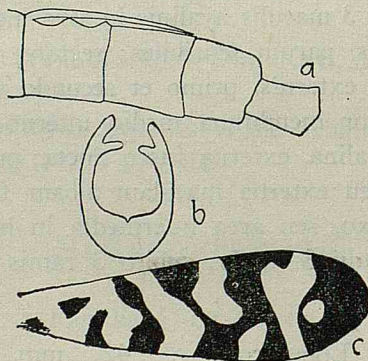


Fig. 8

Neopanorpa Salai ♂ Nav.

- a. Parte del abdomen
- b. Cercos inferiores,
- c. Ala anterior

sexto cylindo-conico; septimo longitudine æquali sexto, angustiore, retrorsum leviter dilatato, margine inferiore recto, superiore ante apicem leviter concavo, apice leviter elevato, posteriore oblique convexo; octavo vix longiore, margine inferiore subrecto, superiore medio tumidulo, posteriore obli-

que truncato; cercis superioribus robustis, apice acutis, in tertio apicali fulvo pilosis, inferioribus basi late et arcuate distantibus, apice furcatis, dentibus obtusis, externo longiore (fig. 8, b).

Pedes fulvi, fusco breviter pilosi, tarsis fuscis.

Alæ membrana hyalina, reticulatiōne fusca, venulis plerumque pallidis; fascia apicali lata, interne sinuosa vel maculam hyalinam claudente (fig. 8, c); stigmali antice lata, postice furcata; media macula costali indicata, ultra procutum extensa, interdum cum furca stigmali connexa; antemedia obliqua, integra; basali striis maculisve indicata, manifestis in ala anteriore, subobsoletis in posteriore.

Long. corp. ♂	14	mm.
— al. ant.	47'5	"
— — post.	11'5	"

Patria. India: Khandala, 20 de Octubre de 1927. Un ejemplar ♂ en mi colección capturado y donado por el Padre Ignacio Sala, S. J.

La forma del tercer tergito abdominal del macho en forma de lengua larga hasta el ápice del quinto tergito y la de los cercos inferiores ahorquillados en el extremo es peculiar de esta especie y la distingue el momento de todas las demás conocidas.

EMBIÓPTEROS

Familia OLIGOTÓMIDOS

42. *Oligotoma Latreillei* Ramb. Khandala (Bombay), 26 de Octubre de 1927. La tenía también de Bombay desde 1913.

Otras especies que posteriormente he recibido del P. Sala, así como las que del mismo espero recibir, las dejo para ulterior estudio.