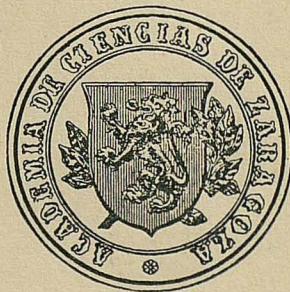


REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES
DE
ZARAGOZA

SERIE 2.^ª

TOMO III

FASCICULO 2.^º



1948

CONCURSO DE PREMIOS

La Academia de Ciencias de Zaragoza abre un concurso para premiar trabajos de investigación o de exposición, redactados en castellano, que versen sobre asuntos de carácter científico, relacionados con las disciplinas que esta Corporación cultiva o con sus aplicaciones. Las bases de este concurso son las siguientes:

1.^a Los trabajos que se presenten podrán ser inéditos o publicados precisamente en alguno de los números de la Revista de la Academia correspondientes a los años 1946 al 1949, ambos inclusive. Cuando el trabajo sea inédito, se presentará firmado con un lema, acompañando un sobre cerrado, señalado en su exterior con el mismo lema, y que contenga en su interior el nombre y dirección del autor o autores del trabajo. La persona que haga entrega de este trabajo y del mencionado sobre recibirá un resguardo, en el que constará la fecha de presentación y número correlativo que al trabajo corresponda, firmado por el Secretario general de la Academia.

2.^a Si el trabajo se ha publicado en la Revista de la Academia, se considerará presentado al concurso a petición del interesado en instancia dirigida al excelentísimo señor Presidente de la Academia, o bien si alguno de los miembros de la misma lo propone.

3.^a No podrán concurrir a este concurso los miembros numerarios o correspondientes de la Academia, ni se admitirán trabajos que hayan sido juzgados por otras corporaciones o entidades, como tampoco aquellos cuya presentación no sea correcta. No se devolverán a los autores los originales de los trabajos, sean o no premiados.

4.^a Los trabajos inéditos que opten a estos premios, o las instancias solicitando la admisión en el concurso de los ya publicados, se presentarán en la Secretaría general de esta Academia, Plaza de Paraíso, núm. 1, Facultad de Ciencias, a partir del día 1.^o de enero de 1949 hasta 1.^o de abril de 1950.

5.^a La Academia destina a premiar los trabajos inéditos la cantidad de 7.500 pesetas, que puede ser adjudicada en un solo premio o fraccio-

nada en varios, no siendo en ningún caso la cuantía de cada uno inferior a 2.500 pesetas. Si, una vez adjudicados los premios, la Academia estimase en otro trabajo mérito suficiente para ello, se le concederá un accésit.

6.^a Para premiar los artículos publicados en la Revista en el plazo mencionado se destinan 2.500 pesetas, que podrán igualmente ser entregadas en un solo premio o fraccionadas en varios.

7.^a La Academia se reserva el derecho de declarar desierto el concurso o reducir la cuantía del premio o premios hasta el límite fijado en la base 5.^a, cuando estime que la calidad de los trabajos así lo exige.

8.^a A cada uno de los premios otorgados acompañará un diploma, que se entregará al autor del trabajo, en unión del importe del premio, en la sesión solemne de apertura del curso 1950-51, o en otra que la Academia señale para hacerlo.

9.^a Los trabajos premiados, cuando sean inéditos, se imprimirán por cuenta de la Academia a medida que los recursos económicos de ésta lo permitan. La publicación podrá hacerse en la Revista de la Academia, o en volumen aparte, como memoria monográfica, y en uno u otro caso se entregarán cien ejemplares al autor.

10.^a El resultado del concurso se hará público antes del día 1.^o de octubre de 1950. A partir de esa fecha, y en un plazo de dos meses, podrán recogerse los sobres que contengan los nombres de los autores de los trabajos no premiados, previa la presentación del correspondiente recibo. En caso de no haber sido reclamados estos sobres en el citado plazo, la Academia procederá a quemarlos en una de sus sesiones ordinarias.

Zaragoza, 5 de diciembre de 1948.

El Secretario,

JOSÉ M.^a IÑÍGUEZ.

V.^o B.^o Presidente,

FRANCISCO PASCUAL DE QUINTO.

MEMORIA REGLAMENTARIA

SOBRE LA LABOR REALIZADA POR LA ACADEMIA DE CIENCIAS
DE ZARAGOZA EN EL CURSO 1947-48, LEIDA EN LA SESION
INAUGURAL CELEBRADA EL DIA 28 DE NOVIEMBRE DE 1948

La vida de esta Academia de Ciencias ha transcurrido en el pasado curso con el mismo carácter que en los anteriores. Comenzó el curso con la sesión solemne de apertura celebrada el día 23 de noviembre, y en ella leyó el discurso inaugural el académico don Pedro Abellanas Cebollero, disertando sobre el tema "Los espacios proyectivos y los algebraicos". Analizó el progreso evolutivo de las ciencias que, pasando por un periodo precientífico, de base fundamentalmente empírica y experimental, llega a articular en las sencillas proporciones de una teoría el conjunto de datos suministrados por la observación. La Matemática fué la primera ciencia que realizó este paso trascendental del empirismo a la teoría, y por eso fué la primera verdadera ciencia de la Humanidad. A continuación, entrando en la materia de la conferencia, precisó los conceptos de Espacio y Geometría, Espacios algébricos y geométricos, logrando vencer, con su profundo conocimiento de la materia, la aridez que la naturaleza abstracta de estos estudios lleva consigo.

El día 21 de febrero pronunció el académico don Agustín Alfaro Moreno una conferencia sobre "los nuevos insecticidas orgánicos de síntesis y su aplicación al tratamiento de algunas plagas de interés actual para la economía aragonesa". Habló primero del problema que las plagas producidas por los insectos plantea en la economía agraria; analizó a continuación detenidamente la acción de los modernos insecticidas, en especial el 666 y el DDT, haciendo ver el fundamento teórico de su efecto sobre los insectos, y cómo son estos últimos los más apropiados para combatir las recientes plagas del campo.

Pasando al caso particular de nuestra región, destaca los daños enormes causados el año 1947 por el "antonomus pomorum", que ocasionó la pérdida del 70 por ciento de la cosecha de peras y manzanas en la cuenca del Jalón, lo que supone un perjuicio superior a los 50 millones de pesetas. Hizo ver que los métodos antiguos carecían de eficacia para combatir una plaga de esta naturaleza, y dió a conocer el resultado de investigaciones realizadas con los insecticidas modernos, que parecen ofrecer una mayor garantía en sus efectos. Terminó detallando cómo debe ser combatida la plaga, fecha en que ha de hacerse el tratamiento y forma de aplicación de los insecticidas.

El día 6 de abril, el académico don Julián Bernal Nievas disertó sobre el tema "Introducción al conocimiento de la polarografía". Comenzó destacando la importancia que los modernos descubrimientos de la Física han tenido en el desarrollo de la Química Analítica, abriendo cauces nuevos de trabajo insospechados hace algunos años y de inagotables posibilidades.

Entrando en el tema, expuso el origen y fundamento de la Polarografía, deteniéndose especialmente en el estudio y descripción de las técnicas experimentales empleadas. Estudió el fenómeno electroquímico que se produce en el electrodo de gotas de mercurio y expuso las fórmulas que lo rigen, destacando las causas de error, así como los problemas, todavía oscuros, tales como el de los "máximos". Explicó matemáticamente cómo la "media onda" sirve para reconocer cualitativamente cuál es la substancia que actúa en el electrodo, y cómo la "corriente límite" da una determinación cuantitativa de esta misma substancia.

La última parte de la conferencia la dedicó a demostrar que, además del electrodo de gotas de mercurio, podrá ser aplicado en esta técnica cualquier otro que provocase en la célula un completo estado de polarización de concentración. Dió a conocer los más modernos aparatos destinados a este tipo de trabajo, basados en el empleo del oscilógrafo de rayos catódicos, y terminó señalando la gran cantidad de aplicaciones analíticas derivadas de esta técnica.

La Academia ha continuado publicando su Revista, de la que en 1947 se editó un tomo dividido en dos fascículos. En la actualidad está próximo a salir el fascículo 1.^º del tomo correspondiente al año actual, encontrándose también muy adelantada la impresión de una memoria monográfica sobre Mecánica cuántica.

Al reanudar su vida pública esta Academia el día 1.^º de mayo de 1946, nuestro inolvidable presidente don Paulino Savirón hizo alusión a las dificultades económicas que nuestra Corporación encontraba para el desenvolvimiento de su trabajo, y expresaba su deseo vehemente de que estas dificultades fueran resueltas. En el presente año se ha cumplido en parte ese deseo, pues la consignación oficial que el Ministerio de Educación Nacional tiene concedida a esta Academia ha experimentado un aumento de importancia, el Ayuntamiento zaragozano ha consignado en sus presupuestos una cantidad en concepto de subvención, y el Excmo. Sr. don Tomás Romojaro, gobernador civil de esta provincia, protector decidido y entusiasta de todo cuanto contribuye al progreso científico de Zaragoza y de España, ha hecho posible, con su generoso apoyo, la publicación de la memoria monográfica antes mencionada.

Nuestras publicaciones están siendo muy bien recibidas por todo el mundo científico, y el nutrido intercambio que a base de ellas vamos logrando establecer enriquece de un modo considerable nuestra biblioteca.

Ha sido nombrado académico correspondiente de esta Corporación el catedrático de la Facultad de Farmacia de Madrid y secretario general del Consejo Superior de Investigaciones Científicas don José María Albareda Herrera, cuyo gran prestigio científico y cariño a Aragón es de todos bien conocido.

El día 29 de febrero de este año perdió la Academia a nuestro querido compañero el académico numerario don José Pueyo Luesma, Doctor en Ciencias Químicas e Ingeniero industrial, que fué profesor auxiliar de esta Facultad de Ciencias y profesor de la Escuela Social de Zaragoza.

Demostró el dominio de los conocimientos técnicos en la Dirección de la Fábrica La Industrial Química, cargo que ocupó durante diecisésis años, pasando después al servicio del Estado, en el cargo de ingeniero jefe de la Delegación Provincial de Industria de Zaragoza. Era vocal del Patronato La Cierva en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, vicepresidente de la Comisión delegada de este Consejo en Zaragoza, y académico numerario de la Real Academia de Nobles y Bellas Artes de San Luis. Dios haya recogido en su seno el alma de tan ilustre compañero.

Zaragoza, 15 de noviembre de 1948.—*El Secretario, José M.^a IÑIGUEZ.*—
V.^o B.^o, El Presidente, F. P. de QUINTO.

LA ENSEÑANZA Y LA INVESTIGACION EN LAS CIENCIAS EXPERIMENTALES

DISCURSO PRONUNCIADO EN LA SOLEMNE SESION CELEBRADA
EL DIA 28 DE NOVIEMBRE DE 1948, POR JULIAN BERNAL NIEVAS

Excmos. e Ilmos. Sres.

Ilmos. Sres. Académicos.

Señoras y Señores.

Razones de orden —que no de mérito— me han colocado hoy en esta Tribuna para leer el discurso inaugural, del curso 1948-49, de la Academia de Ciencias de Zaragoza.

Cuando esta Corporación se presentó por primera vez en sesión pública —el día 28 de mayo de 1916— la lección inaugural corrió a cargo de su primer presidente —el Ilmo Sr. Dr. don Zoel García Galdeano— y versó sobre la “La Ciencia, La Universidad y La Academia”. Permitidme que os recuerde que si alguna vez ha existido una sintonía perfecta entre el orador y el tema de su oración es en este caso: El Dr. García de Galdeano —hoy por muchos olvidados y por otros desconocidos, fruto de esa ingrata variable que se llama el tiempo —fue un hombre que vivió sólo para la Ciencia y la Universidad y lo hizo tan plenamente que no tuvo tiempo para constituir ni hogar ni familia, vivió una dilatada vida entre los muros de esta casa y dentro de estos muros lo encontró la muerte; romántico y altruista, entregó su vida a la Ciencia y a su muerte —no contento todavía con su obra—, entregó a la Universidad sus bienes materiales, sus ahorros de profesor, sus pinturas y su mejor tesoro, su copiosa biblioteca hecha sin regateos a costa de su propio bienestar. ¡Jóvenes que frecuentáis la Sala de Estudios de la Facultad de Ciencias de Zaragoza, pisad con cuidado, pues en ella hay historial, no la historia de seres guerreros o galantes ambiciosos de poder y de gloria, sino la menos frecuente, la de un hombre sabio y bueno que vivió por y para sus semejantes.

Mis bulliciosos años de estudiante en esta casa, coincidieron con los del ocaso de “Don Zoel” y he de confesar públicamente que en aquellos días, mi alocada juventud, no supo ver en aquel anciano más que una figura desmedrada, de vestir desaliñado, voz chillona y maneras extravagantes.

gantes; ha sido necesario que la variable tiempo haya ido calando en mí —y de la misma forma que frenaba mis impulsos y aquietaba mis nervios, agudizase mi vista y afinase mi cerebro— para poder ver que lo extraordinario de aquel hombre, no era su continente sino su contenido.

Quiero repetiros unos párrafos de su discurso, como un justo homenaje a su memoria y además por ser los que me han dado el tema de esta lectura de hoy; escrita no por espíritu de emulación, sino por la justa inquietud que cuantos nos dedicamos a las ciencias experimentales, sentimos por sus métodos de enseñanza e investigación y por el lícito deseo de que la Sociedad, percata de la importancia de nuestros problemas, nos facilite la labor de crear una juventud más culta y más laboriosa que es sinónimo de mejor.

Don Zoel, dijo:

“Al crearse, pues, la Academia de Ciencias exactas, físico-químicas y naturales de Zaragoza, ha dominado la intención, no sólo de surtir de ideas a esa corriente divulgadora, sino de facilitar por todos los medios que se ofrezcan, el tránsito a un nuevo período de iniciativas.”

“Nos hallamos saturados, si ya no del *magister dixit*, al menos de estar acostumbrados a que otros piensen por nosotros.”

“Tenemos la costumbre inveterada de la centralización que resta fuerzas a la periferia.”

“Y sobre todo, al menos como estímulo para que la Nación pase de un estado estático a otro dinámico.”

“De sobra sabemos que carecemos de público científico, y que sólo puede actuar cumplidamente una Academia, cuando existe una masa nutrida de investigadores; pero es cierto que algunas veces los resultados dependen de un primer impulso.”

“Es sabido que la humanidad se perfecciona sobre las imperfecciones del pasado, y la Ciencia se pule y se corrige a expensas de pacientes y multiplicadas tentativas, hasta llegar a encarrilar en el camino de la certeza.”

“Nosotros nos hallamos en un momento de transición que terminará, cuando al cultivo de la Ciencia se otorguen los auxilios necesarios de las bibliotecas y de los laboratorios.”

La Ciencia tiene dos momentos: estático y dinámico, constitutivo o impulsivo. La Universidad realiza preferentemente el primero, conserva el dogma científico, aunque no renuncie en absoluto a lo segundo.”

“El erudito o el sabio es distinto del genio creador.”

“El puramente sabio mantiene y afianza las conquistas del genio creador.”

Han pasado bastantes años desde las anteriores frases y no obstante suenan a frescas y lozanas, la razón es sencilla; no son tópicos ni latigüillos del momento destinados a encandilar masas indoctas; son las aspiraciones de un cerebro sagaz y laborioso, dirigidas a la Sociedad —y entiéndase por ésta el conjunto que vive, que no el que vegeta—. Pero ni la Ciencia ha llegado a su cúspide ni la Sociedad laborante se ha hecho

estática, por esto siempre son y serán de actualidad los estudios sobre el mejor modo y manera de propagar la cultura y ahondar en la verdad.

Se vive en Sociedad, se habla —quizás con excesiva frecuencia y frivolidad—, de la Sociedad y sus males actuales, como hecho ajeno a la voluntad del hombre: Sin embargo, la Sociedad no es más que una reunión de organismos de tipo religioso, cultural, de gobierno, de economía, etcétera, etcétera, todos ellos integrados y regidos por hombres y si este conjunto es armónico la Sociedad prospera, pero si es disonante fracasa. Los hombres rectores de tales organismos van cambiando, por la acción del tiempo, y los nuevos, que les sustituyen, van comunicando a sus respectivas esferas su propio carácter y psicología. Es necesario que en todo momento, la Sociedad, vigile la educación y cultura de sus futuros miembros; es decir, se preocupe de la Escuela y de la Universidad, pues como decía lord Haldane: "es en la Universidad donde el alma de un pueblo se mira a sí misma."

La Universidad, es una compleja institución orgánica, cuyos cuatro objetivos fundamentales son: El mantenimiento del conocimiento y del saber; la exposición de los mismos; la investigación sobre la verdad, y la educación de las juventudes que en el futuro han de proseguir su obra.

Los órganos de gobierno de la Sociedad tienen, en relación con la Universidad, la misión de suministrar a ésta los medios para realizar sus fines y la obligación de que al abandonar las juventudes el "alma mater", encuentren en la vida las posibilidades materiales para poder producir y crear dentro del ámbito en que se han educado. La negligencia en el cumplimiento de esta obligación sólo perjuicios acarrea a la Sociedad, pues se retarda el progreso por la pérdida de elementos que pudieron ser valiosos; y lo que es más grave, introduce en su seno masas de jóvenes, que al tener que rectificar tardíamente su posición en la vida, se convierten en inadaptados y fracasados —carentes de la paz y felicidad que proporciona la pasión por el trabajo—, hombres éstos, propicios al desarrollo de toda clase de ideas contra el bienestar común y la Sociedad misma.

No es tarea fácil la realización de los cuatro objetivos de la Universidad, pero quizás de todos ellos el más complicado es el de la educación de las juventudes. Para este fin no bastan aciertos y abnegaciones aisladas, se necesita una coordinación perfecta de todos los elementos que la integran. Por otro lado, si como decíamos antes, la Sociedad laborante no es estática, tampoco puede serlo la educación que ha de cambiar con la misma rapidez que aquélla; y es aquí donde la Universidad deja de ser introversa, para establecer contacto con el dinamismo social, punto este peligroso, pues quedan expuestas ella y su misión para recibir los golpes de masas excitadas y captar los errores de momentos de violencia.

A través de los siglos vemos que los pueblos se han interesado siempre por las manifestaciones culturales. Las sociedades anteriores, fomentaban especialmente los aspectos filosóficos y artísticos; la Historia y los museos, nos hablan de civilizaciones florecientes y refinadas en estas ramas y de momentos de decadencia y obscurantismo. Durante tales épocas,

las ciencias permanecían casi al margen de la corriente social, pues si bien tenían sus adeptos, éstos eran pocos y sus avances lento e inseguros. En la época actual, por el contrario, el desarrollo científico ha sido tan amplio y tan grandes sus conquistas, que la sociedad moderna se ha apasionado por la Ciencia; si bien sus miras son menos altruistas que las de las anteriores generaciones. De todas las ciencias experimentales, son la Física y la Química las que mayor importancia política y económica han adquirido en estos últimos tiempos, no porque el contenido de las otras ciencias sea de menor importancia, sino porque los pueblos han encontrado en ellas las bases de una mayor potencia económica y de un mejor nivel social.

Esta violenta proyección de las ciencias físicas y químicas sobre la vida social, ha puesto a los hombres de Ciencia en una posición de gran importancia y peligro; sus conquistas y orientaciones pueden ser decisivas, lo mismo para el progreso, que para el aniquilamiento de la civilización. La filosofía simplista de los grandes movimientos sociales, incapaz de resolver los graves problemas de la vida real con sus mitos propagandistas, acude a las ciencias experimentales en demanda de nuevas conquistas que mejoren la economía de sus dominios, es decir, acuden a la Ciencia no por su esencia misma sino como símbolo de poder; y esta nueva Ciencia y sus hombres, acuciados por problemas de competencia, expansión y lucha, arrastran a las naciones a los grandes desastres.

Grave es la posición de la Universidad ante estas ciencias, por un lado, debe fomentar con todas sus posibilidades su conocimiento, desarrollo e investigación, para que la civilización siga avanzando; y por otro lado, tiene que vigilar y educar a sus científicos, para hacerlos conscientes y que no caigan en locuras fatales de las que luego hayan de arrepentirse.

La Universidad, ejerce su labor sobre grupos de alumnos, que han iniciado su educación en los centros de enseñanza secundaria y han elegido libremente su orientación por una u otra Ciencia. Estos jóvenes han hecho su elección atendiendo a razones personales; muchas veces el encanto romántico de una determinada carrera, otras el sueño de una mejor posición económica, y las más la elección ha sido hecha por familiares guiados por ideas totalmente ajena a la vocación e idoneidad del interesado. Así es tan frecuente observar desorientación y falta de aptitud en los alumnos, especialmente en los de ciencias experimentales. Este mal de origen, que necesariamente tanto perjudica al buen logro de los fines de la Universidad, se puede atajar desde dos puntos de vista distintos: Uno el sistema radical, "selección por las Facultades de los hombres que van a ser enseñados y posterior enseñanza a los hombres así seleccionados"; y otro el sistema progresivo, "desarrollado a lo largo de toda la enseñanza secundaria de las vocaciones y aptitudes individuales de los alumnos, de forma tal que la posterior orientación de estos sea, no una decisión tomada al azar, sino una consecuencia del conocimiento y desarrollo de su valor e idoneidad".

El primer sistema es de fácil implantación, si bien su realización es dura y expuesta a equivocaciones, tanto más dolorosas cuanto que las

ván a sufrir adolescentes todavía no preparados para la vida, en los cuales la desilusión puede significar desmoronamiento.

El segundo sistema es más humano, pero es de difícil implantación: Exige una revisión total de la enseñanza secundaria que necesariamente no puede quedar en manos de particulares, son los órganos de gobierno los que se tienen que hacer cargo de toda ella y mantenerla con toda la esplendidez y liberalidad que el sistema exige: Debe tender a desarrollar el entendimiento, más bien que a llenar el cerebro: Debe inculcar una visión clara de las distintas ciencias y de sus posibilidades y disciplina: Obliga a un profesorado numeroso, relevado de toda otra misión, es decir, un profesorado caro y competente, que reúna los tres amores que debe tener el que enseña:

AMOR A SU MATERIA: Esto implica un conocimiento profundo de su ciencia, adquirido con un detenido y constante estudio.

AMOR A LOS ALUMNOS: El profesor ha de saber que de todo lo que él haga o diga encontrará imitadores en su auditorio, por tanto debe cuidar su sistema de enseñanza, su léxico, su presentación y aptitudes, debiendo ser siempre para sus alumnos una figura de respeto pero simpática.

AMOR A LA ENSEÑANZA: Tratando de hacer grata su explicación, con cuantos medios sean necesarios y cuidando mucho de su claridad en la dicción y amenidad en el discurso, buscando el fin de despertar inquietudes en su auditorio.

Con cualquiera de los dos sistemas, no obstante sus defectos, la Universidad podrá realizar su misión. Pero si a unos Centros, de pequeña capacidad en sus aulas y laboratorios, pobres en material y escasos de profesorado, la sociedad les lanza una abigarrada muchedumbre de jóvenes sin orientación ni aptitudes, necesariamente fracasarán en la realización de su objeto. De sus esfuerzos podrá salir algún elemento destacado, pero éstos no serán de gran beneficio para la Nación, pues como dice A. Noyes Jr.: "Un ganador del Premio Nobel no hace grande ni fuerte a una nación; son necesarios muchos cientos de hombres, menos competentes, pero preparados científicamente para poder realizar el trabajo diario y poner nuevas ideas en uso público.

La educación científica del estudiante, ya dentro de su Facultad, debe comprender tres fases fundamentales: Un primer período de *acumulación*, dedicado a adquirir conocimientos generales de muchas cosas, cuyo verdadero objeto es hacerle conocer la Ciencia en su totalidad y despertar su interés: Una segunda fase de *selección*, dedicada a inducirle para que de entre las cosas que ya conozca elija una de ellas: Y un tercer período de *incubación*, en el que se prepara para el conocimiento profundo de la cosa seleccionada. Las dos primeras fases se desarrollan durante su etapa escolar y la tercera corresponde ya a una época post-escolar.

En las ciencias experimentales, ha de ocupar un lugar destacado la

experimentación y así la escuela de física y química, debe ser concebida como un estudio desarrollado a lo largo de líneas prácticas y culturales; no como un sujeto de mera información abstracta de física y química. Haciendo esto así, se facilita al alumno a resolver su problema de perplexidad, al tener que decidir cuál será su orientación y especialización futura, pues el contacto con un tipo de trabajo permite descubrir mejor la aptitud para desarrollarlo.

Un profesor de Física o Química, consciente de su obligación, debe tener siempre presente en su mente la parte que el estudio de las varias fases de su ciencia juega en la orientación de sus alumnos: unas pocas palabras, destacando la importancia de un punto o las posibilidades de otro, pueden ser de gran valor para la orientación de un muchacho.

Para el mejor éxito de su importante misión social, un profesor de ciencias experimentales, ha de tener el hábito de la lectura sistemática y ordenada de libros y revistas y ha de estar en contacto diario con el material de experimentación, conociéndolo en todos sus detalles y avances. El Estado, por su parte, tiene la obligación de suministrarle los medios materiales y las facilidades legales para la fácil adquisición de libros, revistas y aparatos.

Es necesario que el Estado llegue al convencimiento de que la Universidad tiene que ser bien dotada, sin regateos, en la seguridad de que en un futuro próximo ellas pagarán, con grandes intereses, el crédito que se les haya dado, entregando a la sociedad hombres preparados y amantes de su trabajo; cuyas inquietudes han de cristalizar en progreso científico e industrial, es decir, riqueza y bienestar social. No debe olvidarse de que la verdadera Ciencia enseña a vivir mejor y a ser mejor en la vida.

Una Universidad cara es una buena inversión de la nación, por el contrario una burocracia costosa es un mal negocio. La primera es un acelerador del progreso social y el dinero gastado en ella se recupera con creces, la segunda es un freno y el dinero que consume sólo a sus individuos beneficia.

Hablamos de la Universidad y sus medios, como un todo de carácter nacional. Sigue con frecuencia que alguna de sus partes, por características o razones especiales, recibe mayores atenciones y facilidades, dando la sensación aparente a los organismos rectores y a una parte de la sociedad misma de que el problema ha sido resuelto. Esta concentración de las atenciones universitarias es perjudicial, pues cómo decía el Dr. García de Galdeano, "la centralización resta fuerzas a la periferia" y para que el progreso científico sea útil a la nación, ha de extenderse por todo el territorio y no quedar condensado en un determinado punto; pudiendo, además, darse el caso de no ser en el área protegida, donde se encuentren los más importantes problemas de producción ni el clima más propicio para una serena investigación.

Estamos viviendo un período crítico y revolucionario, en el campo de las ciencias experimentales: la Física y la Química progresan y modifican sus puntos de vista a una velocidad de vértigo: Obras y teorías de hace diez años, se nos presentan hoy como ramplonas e inadecuadas: La sociedad entera, organiza su vida y sus leyes sobre las conquistas en estas ciencias: La prosperidad de los pueblos, se basa hoy en disponer de grandes cantidades de energía y a precios económicos. Si los métodos de enseñanza de un país y por ende los hombres de Ciencia, encuentran un

freno en su desarrollo, por incomprendión del medio ambiente, inexorablemente el país quedará rezagado en la carrera del progreso y la ventaja adquirida por los otros será tal, que difícilmente los podrá alcanzar aunque reciba tardías ayudas.

Conforme se va avanzando en la educación científica del joven, el problema de la enseñanza se va haciendo más difícil y complejo. En el período de acumulación, los planes, horarios y reglamentos de estudio son instrumentos útiles para su realización; pero en la fase de selección son medios inservibles. La labor de orientación, corre a cargo del profesorado, no de cada uno aislado sino del conjunto y obrando con sentido sociológico; no se trata de encauzar a todos los alumnos en una misma disciplina, por el contrario, se busca su dispersión en actividades diversas de acuerdo con su capacidad y aptitudes, para que queden debidamente atendidas todas las necesidades de la sociedad; tampoco se puede imponer sino sugerir. Sólo puede ser realizada con éxito, cuando el profesorado tenga a su cargo pocos alumnos y pueda conocer las posibilidades de cada uno, creando entonces alrededor de ellos atmósferas propicias para su decisión definitiva. Esta fase de selección es dentro de la Facultad una nueva forma de despertar vocaciones.

El problema de la correcta orientación en la enseñanza secundaria y de la selección en la superior, es de trascendencia fundamental, para conseguir el equilibrio de hombres de Ciencia que necesita una sociedad moderna. Así, por ejemplo, en nuestra nación, una propaganda optimista está nutriendo las Secciones de Químicas de nuestras Facultades de Ciencias, con masas de alumnos incapaces de momento para ser absorbidas por las posibilidades energéticas y económicas de nuestra industria química: en cambio las Secciones de Físicas, permanecen casi desiertas, por ser prácticamente desconocidas y, no obstante, en el país hay campo para crear una industria física que sin el consumo de grandes cantidades de energía ni materias primas, produzca riqueza exportable, como se hace en otros pueblos de pocos recursos naturales.

Cuatro objetivos fundamentales hemos señalado anteriormente a la Universidad, tres corresponden al mantenimiento y propagación del dogma científico, y el cuarto, "la investigación sobre la verdad", es de carácter dinámico.

La investigación, como símbolo de movimiento y avance, no puede quedar encasillada en un determinado centro, todas las organizaciones científicas culturales, públicas o privadas, así como las entidades o individuos laborantes, tienen el derecho y la obligación de contribuir al progreso científico e industrial.

No se nos oculta que sobre el tema de la investigación universitaria, se mantienen teorías diametralmente opuestas, que pueden ser condensadas en las opiniones de Bruce Truscott y Ortega y Gasset: Para el primero, el espíritu de investigación es la esencia de una Universidad, cree que si un profesor no está activamente dedicado a la investigación su enseñanza será estéril e insignificante: Para el segundo, la afición a investigar y el constante e inquieto deseo de descubrir, es perjudicial a la Universidad y la separa de su posición de centro cultural de la comu-

nidad. En realidad son dos posiciones extremas sobre las funciones de enseñanza e investigación; es cierto que si la una anula a la otra, la Universidad deja incompletos sus objetivos; pero guardando el debido equilibrio entre ambas, es como se puede realizar el doble fin constitutivo e impulsivo imprescindible en las ciencias experimentales; ya que no es concebible la propagación del saber sin el deseo de ahondar en la verdad.

Con sólo las anteriores razones, quedaría perfectamente delimitado el derecho de la Universidad a intervenir activamente en la investigación; pero hay más, para hacer investigación es condición imprescindible tener investigadores y esta sí que es una función y oportunidad genuinas de la Universidad, la preparación de jóvenes para la carrera de investigadores, creando en ellos el hábito científico de pensar y juzgar sana y exactamente, desarrollando su espíritu especulativo, pero como resultado de un serio trabajo experimental.

Los institutos de investigación no son en realidad otra cosa que laboratorios de Universidad avanzados y bien dotados, los cuales para funcionar necesitan que las Facultades les suministren un personal altamente preparado. La forma más feliz es no dejar discontinuidad entre el laboratorio de enseñanza y el de investigación; de esta manera los elementos capacitados pasan insensiblemente del uno al otro y la Ciencia no pierde hombres útiles. Cada laboratorio de enseñanza, debe tener anexo su correspondiente laboratorio de investigación, con dotación suficiente para la adquisición de libros, revistas y aparatos, así como para retribuir dignamente el trabajo de su personal; no hay que olvidar que hasta los hombres de mayor vocación científica necesitan medios para sufragar su existencia. Cuando el Barón Justus von Liebig fué nombrado Profesor ordinario de Química, en la Universidad de Giessen, creó junto a su cátedra el primer laboratorio educativo de Química e inmediatamente acudieron hombres de todas las partes del mundo a Giessen, para estudiar e iniciarse en el nuevo evangelio de la investigación; de todos son sobradamente conocidos los fructíferos resultados de la obra verificada en dichos laboratorios.

La investigación pura, desarrollada en los laboratorios universitarios, es criticada por algunos y considerada como una distracción presuntuosa y una forma de malgastar el tiempo y las energías; preconizando que la investigación debe concentrar sus esfuerzos sobre problemas de naturaleza práctica. A esto puede responderse, que si bien es cierto que el estudio de cuestiones prácticas puede conducir y conduce a resultados muy útiles, raramente abre nuevos campos al conocimiento; en cambio es muy frecuente que el investigador universitario, pacientemente perseverante en la investigación de la verdad por sí misma, alejado su pensamiento de aplicaciones útiles, contribuya grandemente con sus aportaciones al desarrollo industrial. Los trabajos puramente teóricos de lord Rayleigh, sobre la diferencia de densidad entre el nitrógeno atmosférico y el obtenido químicamente, permitieron a Ramsay deducir la existencia de los gases nobles y seguidamente encontrarles aplicaciones prácticas. De los trabajos puramente teóricos de Bohr, Sommerfield, Rutherford, Curie, Hans, Broglie, Dirac, Fermi y otros más, se ha podido llegar a la desintegración atómica en gran escala y es de esperar que en un futuro próximo, este gran descubrimiento deje de ser una fuente de problemas y encrucijadas para pasar a ser una fuente de energía que beneficie a la Humanidad.

La palabra *investigador* suele ser dicha con un aire tan solemne que a muchos hace pensar en un don divino, fuera del alcance de la mayoría de los mortales. Sin embargo, no hay nada misterioso en esta actividad; todos nacemos con predisposición a investigadores.

Desde que el niño empieza a arrastrarse viene en contacto con el misterio de lo desconocido y somete todo lo que le rodea al ensayo de sus aparatos experimentales, los sentidos: golpea los objetos y le impresiona su sonido, distinguiendo unos de otros y tratando de reproducir los que le son gratos; quiere conocer el sabor de todo lo que puede llevar a su boca; abre sus ojos y ríe a la luz y los colores y los cierra y llora en la obscuridad; quiere al que le obsequia y mima y rehuye al que le mira enojado y regaña. Todos sus actos son reflejo de su incipiente experiencia y una vez que ha adquirido un nuevo conocimiento lo retiene y obra en consecuencia; quizás frecuentemente los mayores —por tener adormecido y embotado el sentido de la investigación— consideran atrabiliarias y pueriles las reacciones del niño, cuando en realidad sólo son manifestaciones de algo que le perturba. Conforme él va creciendo, acumula experiencia y va tomando interés en sus investigaciones dentro de lo desconocido. Al principio sus actividades son de carácter destructivo: desmonta sus juguetes, raya y corta cuanto puede; es que en su imaginación está perfilándose el "porqué" de las cosas; lo que en el investigador adulto constituye el aspecto analítico de su ciencia. Más adelante se le ve observando fabricando sus dibujos, montando sus construcciones; le está entrando el sentido constructivo y creador, el conocimiento del "cómo" hacer las cosas; lo que corresponde a la parte sintética y espectacular del trabajo del investigador.

Si este sentido de la infancia del "¿porqué?" y "cómo" de las cosas siguiese progresando en el joven y en el adulto, toda persona dedicada al estudio sería un investigador. Pero con gran frecuencia, durante la educación del muchacho, se prescinde de atender al desarrollo de su entendimiento, para tratar nada más que de llenar su cerebro, el cual queda ya sobresaturado y obscurecido cuando se alcanza la fase acumulativa de sus estudios; consecuencia de esto es que, fatigado de tanto retener lo que otros han dicho, deje de pensar por sí mismo y sólo aspire a realizar de una forma rutinaria algo de lo que le han enseñado, considerando el estudio, no como un continuo medio de formación y superación, sino como un freno impuesto a sus alegres años de adolescente.

Para hacer investigación, lo primero que necesita un científico es adquirir el convencimiento de que ante él siempre hay un problema a resolver; después ha de mantener una inspección perspicaz de los hechos aun en sus más nimios detalles; ha de sentir el deseo de mejorar el sistema de trabajo; ha de saber concretar un punto de experimentación, eliminando la desorientación que provoca un amplio campo; y ha de tener gran constancia, pues, como decía aquel mayordomo de un cuento inglés, "el mejor abrasivo para pulir la plata son trescientos años de frotar con una gamuza".

La investigación en física y química comprende dos partes: una mecánica y otra mental. El lado mecánico lo constituyen los métodos de análisis, la manipulación de aparatos y toda la importante técnica, consumiendo la mayor parte del tiempo del investigador. La parte mental la forma el plan de trabajo, la lucha contra las dificultades insospechadas y

la interpretación final de los datos obtenidos. Un esfuerzo mental puede economizar experimentación, pero nunca suprimirla; por otro lado, como dice Freeman, "la experimentación no absuelve al científico de la obligación de pensar".

Un investigador experimental, por tanto, no es más que un ser que cultiva diariamente su espíritu de observación y destreza de manipulación, conocedor del panorama científico y que se detiene en un punto concreto con el ferviente deseo de ahondar en el conocimiento de la verdad. Ningún sitio mejor que los laboratorios de investigación pura de la Universidad, para desarrollar en el estudiioso todas estas facultades. Los institutos de investigación, ya creados con un fin práctico definitivo y un material altamente especializado, no pueden gastar su tiempo en formar investigadores —los necesitan ya en período de madurez— so pena de dañar y aun anular sus resultados por los errores e impericia de los principiantes. Por otro lado, la autoformación del investigador es difícil; solamente algunos cerebros superdotados pueden llegar a realizarla con éxito, pero éstos, que son los menos, constituyen el grupo de los genios o inventores, con los que no puede contar la sociedad para su progreso, pues son como estrellas fugaces que aparecen en un momento imprevisto dejando su huella luminosa. Los más de los autoformados —incapaces de ponderar su propia obra y confundiendo la facultad de investigador, que se adquiere con el don de la sabiduría que se recibe—, constituyen el triste grupo de los "locos científicos", propaladores de fantásticas y absurdas teorías e inventores de extraños e inútiles aparatos, los cuales, no carentes por otro lado de verbosidad y audacia, tanto contribuyen a desorientar a la opinión pública sobre el verdadero sentido y fin de la Ciencia y de la Investigación.

Es muy frecuente, cuando del tema de la investigación científica se trata, que la sociedad y aun sus elementos rectores, cometan el error de confundir los resultados finales con la cosa misma, restando valor e importancia a todo trabajo o investigador si éste no conduce rápidamente a resultados prácticos tangibles o espectaculares. Esta suspicacia social, sobre la utilidad de los laboratorios de investigación y sus hombres, es causa de lamentables rémoras en el progreso y avance científico. La investigación produce siempre resultados positivos: en algunos afortunados casos con descubrimientos de inmediata aplicación y beneficio; en otros, mucho menos comentados y admirados pero mucho más frecuentes, con el perfeccionamiento de una técnica de trabajo, con la corrección del valor de una constante o simplemente con la visión de un problema desde otro punto de vista; aquí sus autores no alcanzan el pináculo de la gloria, pero contribuyen calladamente a que otros más afortunados o mejor dotados puedan realizar su obra sensacional. Si en la vida económica es necesario prever y crear remansos a las corrientes de agua, para tener almacenes de energía potencial, en la vida cultural se necesita igualmente crear esos remansos de paz y trabajo, climas propicios, donde unos hombres al margen de la cinética social puedan laborar y meditar creando energía intelectual.

Muchos son los jóvenes, de ambos sexos, que, tras varios cursos de enseñanza secundaria, acuden a los centros superiores para estudiar las ciencias experimentales; y muchos son también, desgraciadamente, los que al terminar sus estudios y con su título debajo del brazo, van desorientados por la vida en busca de trabajo y acomodo, pasando años de esterilidad y desilusión. Una gran parte de este mal corresponde a la conocida ley de la oferta y la demanda: si la economía lo admite, debe estimularse la demanda; en caso contrario, hay que limitar el número de los oferentes. Pero tampoco es un factor despreciable en este hecho, el que los jóvenes realmente no han terminado su educación; han seguido curso a curso la fase acumulativa, pero no han entrado ni en la selectiva ni en la de incubación. Están preparados para todo, pero concretamente todavía no saben hacer nada; por esto sus ofertas son ambiguas y los espíritus prácticos que rigen los centros de producción los rehuyen sin encontrarles aplicación.

Sería de desear que todos, durante sus estudios, pudiesen pasar por las dos primeras fases educativas y con posterioridad se iniciasen en la tercera, si bien ésta, por su carácter especial, corresponde en su casi totalidad al individuo; pero para realizar esto se requieren técnicas especiales; ya indicábamos anteriormente que la selección no es un encasillado, sino una resultante de muchas componentes. Largas permanencias en los laboratorios de enseñanza y de investigación, durante sus últimos cursos y aun después, enfascados, no en rutinarias prácticas sino en experiencias de actualidad y en contacto diario con el profesorado, contribuiría grandemente a despertar este sentido de orientación y especialización. Claro es que, para esto, necesitan los centros un limitado número de alumnos aptos y con vocación y grandes medios económicos, pues los laboratorios modernos de experimentación necesariamente son caros: pero los resultados serían seguramente tan beneficiosos, que merecería la pena de hacer el ensayo en grande; tanto más cuanto que la sociedad actual, como ya dijimos, basa su bienestar material en las conquistas de la Física y de la Química.

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE LIQUIDOS POR OTROS PROCEDIMIENTOS DIFERENTES DEL DE RAYOS X

por GEORGE A. ANTONOFF, Profesor de la Universidad de Fordham,
Nueva York

Este artículo fué leído, por invitación especial, en la reunión de la American Physical Society en Madison (Wisconsin), el 21 de junio de 1948

FASE INICIAL DEL TRABAJO

¿Por qué el éter y el agua forman dos capas que no se mezclan? Esta pregunta me formulaba a mí mismo cuando comencé a trabajar, como estudiante en un laboratorio. Nadie me supo responder. Décadas fueron necesarias para llegar a la solución de este problema. Al principio pensé que la tensión superficial tendría alguna relación con ello. Las personas que me rodeaban, sin embargo, me aconsejaban que no me embarcara en una investigación de esa especie en vista de las dificultades que con-
sigo llevaba. Se decía que Quincke —la primera autoridad en tensión superficial— trató de resolver este problema y los resultados fueron des-
moralizadores. En estas circunstancias esperé hasta que llegase el verano y me dejases solo en el laboratorio. Los primeros experimentos mostraron que en un número de líquidos parcialmente solubles se podía recono-
cer una relación definida si las dos capas se llevaban a un estado de equilibrio térmico, es decir,

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \gamma_{12}$$

donde γ_1 es la tensión superficial de una de las capas saturadas, γ_2 es la tensión superficial de la otra capa, ambas medidas con relación a su vapor común, y γ_{12} es la tensión interfacial. Sin embargo, esta relación resultó válida solamente en un número muy limitado de casos. Es más, en el sistema éter-agua no fué válida. En las experiencias realizadas a la temperatura ambiente no se pudieron conseguir resultados concordantes para las capas acuosas. A temperaturas inferiores los resultados diferían unos de otros cada vez menos, y a cero grados obtuve valores constantes y la relación anterior se cumplió. De esta manera quedó patente que debido a la volatilidad del éter, sucede algún fenómeno en el tubo capilar que interfiere con la experiencia. En sistemas con solubilidad mutua muy pequeña, como es el caso cloroformo-agua o benceno-agua, no se pudieron obtener resultados satisfactorios al principio, debido a que es muy difícil establecer el equilibrio y todavía más mantenerlo por la volatilidad de uno de los componentes. Una técnica especial hubo de ser establecida para hacer posibles estas experiencias y conseguir su conformidad con la ley anterior. El número de pares de líquidos era todavía muy limitado

y para ampliar su número se probaron varios alcoholes que producían dos capas con el agua. Con algunos de ellos los resultados no fueron demasiado malos, con algunos otros no pudieron obtenerse números constantes. Fué todavía más sorprendente que los números obtenidos experimentalmente, fluctuaban. Si estos datos aumentaban o disminuían regularmente, se podría atribuir a cambios en la superficie debidos a la orientación de las moléculas en la superficie de separación. Tales teorías eran ya corrientes en aquel tiempo y algunos de los hechos observados podían ser explicados con arreglo a este criterio. Por ejemplo, en el sistema anilina-agua no pudo obtenerse resultado por el método capilar, porque el menisco cambia su forma a lo largo de la experiencia. Al principio se observa un humedecimiento completo con el ángulo de contacto igual a cero; después, el menisco comienza a achatarse y por último llega a ser completamente liso. Este proceso tiene lugar dentro de un tiempo perfectamente mesurable y después se estaciona. Esto puede ser interpretado como debido a alguna orientación de las moléculas en la superficie. En el caso de los alcoholes fué diferente; los resultados obtenidos variaban de un día para otro. Estas fluctuaciones no podían ser atribuidas a cambios en la presión atmosférica. No pude pensar en una explicación razonable y decidí abandonar el tema por completo. Como más tarde supe, Lord Rayleigh había hecho lo mismo.

Mi trabajo tuvo, más o menos, las mismas directrices que el de él. A él le desanimó la falta de interés de sus contemporáneos por estos temas y ya no volvió a reanudar su trabajo.

Por aquel tiempo tuve la suerte de entablar conocimiento con el difunto P. A. Guye, de Ginebra, gran especialista en líquidos, que se interesó mucho por esta materia y se ofreció a publicar mis resultados en el J. Chim. Phys. (*), la única revista de Química-Física en lengua francesa, que fué justamente fundada por él en aquella época. Una cosa curiosa sucedió en el proceso de publicación. La teoría de la tensión superficial viene expresada como una fuerza por unidad de longitud tangencial a la superficie siendo sus dimensiones dinas por centímetro. En la patria de Laplace nadie toma interés en problemas de tensión superficial y el tema degenera de tal forma que en la literatura francesa la tensión superficial es expresada a menudo en dinas por cm^2 . Cuando recibí las pruebas de mi publicación encontré estas dimensiones. Corregí las pruebas sin decir una palabra, pero cuando recibí las segundas pruebas los cuadrados estaban puestos de nuevo. Entonces elevé una protesta al propio editor, como resultado de la cual Ph. A. Guye publicó una nota aclaratoria en su revista, indicando que dinas/cm. era la única notación correcta. También es posible expresar la tensión superficial como trabajo, es decir,

$$\frac{\text{dinas} \times \text{cm.}}{\text{cm} \times \text{cm}} = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$$

De este modo mi ley fué formulada y hecha pública. Desde el punto de vista experimental yo no podía desechar más porque aprendí la técnica experimental con Quincke en Heidelberg, donde yo había pasado el vera-

(*) Ver J. Chim. Phys. 5, 372 (1907).

no. Quincke se afanó en el mismo problema y cualesquiera que fueran los resultados obtenidos por él fueron inadmisibles. Lo mismo se puede decir de Lord Rayleigh. Su fallo fué debido, al hecho de que ninguno de los dos pensó en las condiciones de equilibrio. Mi éxito parcial fué determinado por la aplicación de las ideas de Willard Gibbs. Yo no sabía nada de él hasta que vi el número de *Z. Phys. Chem.* anunciando su muerte. El valor de sus ideas me fué explicado por algunos intérpretes porque yo no podía entender sus escritos por aquel tiempo. Apareció entonces clarísimo para mí que las investigaciones de esta especie presentan interés y pueden dar resultados, solamente si se concede la debida atención a la idea fundamental de Gibbs, es decir, que el equilibrio es el factor más fundamental en estos estudios. Ignorándolo, ningún número obtenido puede tener un significado definido.

Encontrándome en medio de las dificultades experimentales mencionadas anteriormente, no podía continuar mi labor sin una teoría que me guisase o una hipótesis de trabajo. Desde los días de Laplace, el tema desde el punto de vista teórico había progresado muy poco y decidí, como he dicho antes, abandonar el asunto por completo.

Ph. A. Guye y su hermano Ch. E. Guye (profesor de Física en Ginebra) me presentaron a Rutherford con quien trabajé a continuación en Manchester durante tres años. Al final de este período, Rutherford terminó su teoría del átomo, el cual, según él, era un mundo microplanetario constituido por cargas positivas y negativas. Los átomos y moléculas siendo neutros, pueden, sin embargo, presentar fuerzas externas debido a la excentricidad de las cargas. Sir Oliver Lodge sugirió la idea de que la tensión superficial podía ser debida a dipolos eléctricos, lo cuales podían ser la causa de las fuerzas de Laplace en el concepto eléctrico de la materia. La idea me hizo pensar que era posible elaborar una teoría más moderna para la tensión superficial si las moléculas se consideraban como dobletes eléctricos.

Entonces consulté con Sir Arthur Schuster, profesor emérito de la Universidad de Manchester. Fué él uno de los más grandes científicos y filósofos de la Ciencia, pero permaneció en segundo plano por su modestia y debido a que no era inglés de nacimiento. Fué un hombre de un nivel de educación y cultura general mucho más alto que J. J. Thomson, que fué uno de sus primeros discípulos, y Rutherford que le sucedió como profesor en la Universidad de Manchester. Mientras con los dos últimos uno no podía hablar más que de temas concernientes directamente con su especialidad, Schuster estaba abierto a discusiones en todas las ramas de la Ciencia. Definitivamente me animó a desarrollar una nueva teoría sobre la tensión superficial. Me sugirió que las moléculas podían suponerse actuando como dobletes eléctricos o magnéticos, o ambos a la vez. Con esta idea en mi mente me marché a Cambridge. Allí J. J. Thomson me aconsejó ponerme en contacto con J. W. Nicholson, que era el físico matemático más prominente de su tiempo. Fué hecho F. R. S. siendo todavía muy joven y por presentación de Lord Rayleigh. La colaboración con él fué para mí de lo más fructífera. Yo le suministraba los hechos y él me ayudaba a expresarlos en forma matemática. La teoría fué formulada muy pronto pero no vió la luz del día hasta después de la primera Gran Guerra; ver *Phil. Mag.*, 36, 377, 1918; idem, 38, 417, 1919. De este modo, comenzó la segunda fase de mi trabajo.

DEDUCCIONES TEORICAS

EL PRINCIPAL RESULTADO DE LA TEORIA

Como un resultado de la teoria anteriormente mencionada, ha sido deducida una relación ligando la tensión superficial con la presión molecular o presión hacia el interior. Su forma de expresión es:

$$P = K\gamma N^{1/3},$$

donde P es la presión hacia el interior por cm^2 , K es una constante, γ es la tensión superficial por cm . y N es igual al número de moléculas por unidad de volumen. En vista de la imposibilidad de medir experimentalmente la presión hacia el interior, no podemos hacer uso práctico de dicha relación. Hablando estrictamente, en la mayor parte de los casos, no podemos ni siquiera medir la tensión superficial de líquidos porque ellos emiten vapor. Así solamente podemos medir la tensión intersuperficial en el límite líquido-vapor. Nuestra principal dificultad es la necesidad de métodos experimentales apropiados. Solamente existen métodos para trabajar con líquidos. Por consiguiente solamente podemos investigar satisfactoriamente aquellos sistemas que consisten en dos líquidos parcialmente solubles. La superficie de separación líquido-líquido es la más apropiada para estos estudios, debido a que ambos medios a cada lado de la superficie de separación, son flúidos. Esta es una condición esencial para la experimentación por los métodos conocidos.

Mi ley, tal como ha sido establecido en la primera página, puede ser deducida teóricamente con gran facilidad basándose en la teoria anterior. Puede concederse que cuando dos líquidos están en equilibrio la siguiente relación debe ser válida:

$$P_{12} = P_1 - P_2,$$

donde P_1 es la presión hacia el interior en un líquido y P_2 en el otro, P_{12} es la fuerza resultante en la superficie de separación. P_1 expresado en términos de tensión superficial será como se ha visto antes $P_1 = K\gamma_1 N_1^{1/3}$. Para el otro líquido esta expresión será

$$P_2 = K\gamma_2 N_2^{1/3}$$

luego es

$$P_{12} = P_1 - P_2 = K(\gamma_1 N_1^{1/3} - \gamma_2 N_2^{1/3})$$

y

$$P_{12} = K\gamma_{12} N_{12}^{1/3}$$

De esta manera la relación $\gamma_1 - \gamma_2 = \gamma_{12}$ puede deducirse sujetándose a la condición de que ambas capas contengan un número igual de moléculas por unidad de volumen. (*) Aquí γ_1 y γ_2 son tensiones superficiales

(1) El resultado $N_1 = N_2$ desorientará quizá a los lectores que no estén familiarizados con el tema hasta que tengan la evidencia experimental. Los resultados de esta evidencia y la inesperada complicación de esta teoria serán tratados separadamente en artículos posteriores.

de capas saturadas medidas con respecto a su valor común, γ_{12} es la tensión intersuperficial.

N_1 es el número de moléculas por unidad de volumen en una capa.

N_2 es el número de moléculas en la otra.

N_{12} es el número de moléculas por unidad de volumen en la vecindad inmediata a la superficie de separación.

EXPERIMENTOS QUE CORROBORAN LA TEORIA

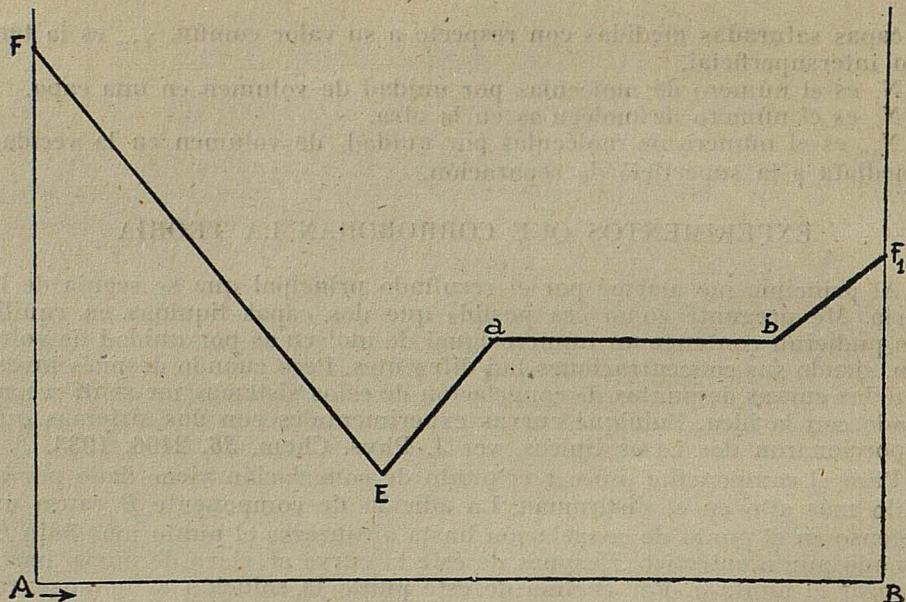
Al principio me alarmé por el resultado principal que se seguía de la teoría. Me pregunté cómo era posible que dos capas líquidas en equilibrio pudieran contener un número igual de moléculas por unidad de volumen, siendo sus concentraciones tan diferentes. Pero cuando después investigué las curvas de puntos de congelación de estos sistemas me sentí reconciliado con la idea. Publiqué curvas experimentales con dos sistemas que proporcionaron dos casos típicos, ver J. Phys. Chem. 36, 2406, 1933.

Para el componente puro A el punto de congelación viene dado por el punto más alto en el diagramas. La adición de componente B causa un descenso en el punto de congelación hasta alcanzarse el punto más bajo E, llamado punto eutéctico. Después de éste la curva se eleva de nuevo hasta alcanzar el punto a. Por encima de este punto la solución es homogénea. Un incremento superior de la concentración produce la aparición de una segunda capa. Su volumen aumenta con la adición ulterior de componente B, hasta que al llegar al punto b la primera capa desaparece y toda la masa viene representada por la segunda capa. Entre a y b el sistema está formado por dos capas y el punto de congelación permanece constante. Con una adición superior de componente B la curva asciende hasta que el valor del componente puro B es alcanzado, dando el punto F.

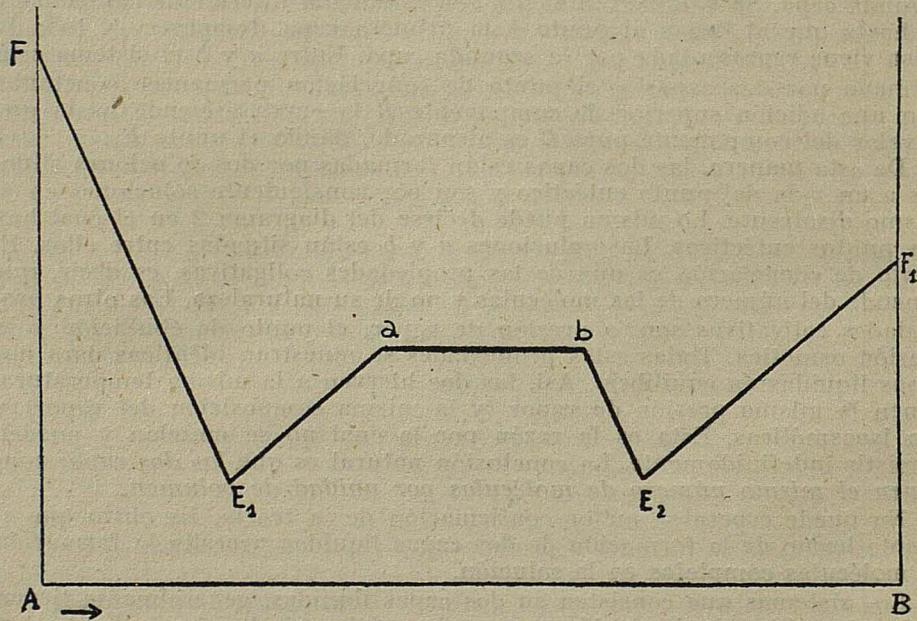
De esta manera, las dos capas están formadas por dos soluciones situadas a un lado del punto eutéctico y son por consiguiente soluciones en el mismo disolvente. Lo mismo puede decirse del diagrama 2 en el cual hay dos puntos eutécticos. Las soluciones a y b están situadas entre ellos. El punto de congelación es una de las propiedades coligativas, es decir, que depende del número de las moléculas y no de su naturaleza. Las otras propiedades coligativas son la presión de vapor, el punto de ebullición y la presión osmótica. Todas estas propiedades se muestran idénticas para dos capas líquidas en equilibrio. Así, las dos hierven a la misma temperatura, tienen la misma presión de vapor (y la misma composición del vapor) y son isoosmóticas. Esta es la razón por la cual no se mezclan y pueden coexistir indefinidamente. La conclusión natural es que *las dos capas contienen el mismo número de moléculas por unidad de volumen*.

No puede esperarse mejor confirmación de la teoría. Es obvio que el mismo hecho de la formación de dos capas líquidas necesita la formación de moléculas complejas en la solución.

Los sistemas que consisten en dos capas líquidas, generalmente tienen un punto crítico de disolución, por encima del cual el sistema llega a ser homogéneo y por debajo del cual se separa en dos capas líquidas. El grado de complejidad de la materia es afectado por la temperatura. Si se dibuja las diferencias de densidad de dos capas líquidas en función de la temperatura, la curva con frecuencia no es suave mostrando varios puntos de inflexión. Al representar gráficamente las diferencias de densidad yo las



Con extracción de B en 100 gr. de solución



Concentración de B en 100 gr. de solución

denomino con la letra d desprovista de índice alguno, entendiéndose que es $d_1 = d_2$, donde d_1 es la densidad de una capa y d_2 la de la otra. De aquí en adelante trataré solamente del valor d y he de referirme a él como la densidad.

INFERENCIAS DE LA TEORIA

Estudios del fenómeno crítico en sistemas líquido-líquido dan mucha luz en este asunto. Dichos sistemas pueden investigarse totalmente desde el punto de vista de la tensión superficial. En la región crítica pueden separarse en dos capas, siendo el menisco liso. Las dos capas pueden estar separadas y su tensión superficial puede determinarse también por separado. Se puede demostrar que la tensión superficial de las dos capas es idéntica. Así se vino en conocimiento de lo que hoy es conocido en la literatura como el método del menisco liso de Antonoff. En este caso no hay elevación capilar en la superficie de separación. Si se observa condensación de una sustancia pura en la región crítica entre dos fases, líquido y vapor, el menisco es también plano y no hay elevación capilar en la superficie de separación líquido-vapor. Esto quiere decir que el vapor y el líquido tienen la misma tensión superficial y la ley de Antonoff en su forma especial $\gamma_1 - \gamma_2 = 0$ es válida.

Sin entrar en detalles, puede verse los dos fenómenos críticos como sujetos precisamente a la misma ley. La única diferencia es que en un caso la condensación del vapor tiene lugar dentro de un disolvente y conduce a la formación de dos capas líquidas. En el otro, la condensación tiene lugar, en el vacío o en el espacio no ocupado por otra sustancia, y el resultado es la formación de dos fases, una de las cuales es el líquido y la otra el vapor. La analogía es tan sorprendente que nadie que observe estos fenómenos, incluyendo la bellísima opalescencia, puede tener duda de que las dos capas están construidas de acuerdo con la misma ley. Con esta idea en mi mente, tomé sobre mis hombros la difícil y tediosa investigación de las propiedades físicas de los líquidos en función de la temperatura, tomando como base los datos experimentales existentes. Yo los encontré distintivamente discontinuos. Debo admitir que en el período inicial de mis actividades dibujé una vez una curva de calores latentes de vaporización en función de la temperatura a partir de los datos encontrados en las tablas. Fueron distintivamente discontinuos, pero como cualquier otro me sentí obligado a dibujar la curva suavemente en una forma ortodoxa, atribuyendo las enormes desviaciones a "errores experimentales".

Después de la investigación teórica me di cuenta que estos "caprichos" (*) eran reales. Escogí en primer lugar las densidades porque podían medirse fácilmente con gran exactitud. Aun en el caso de medirse con cuatro cifras decimales, los efectos se pueden demostrar a causa de que en los líquidos orgánicos la tercera cifra decimal es decisiva por regla general. Las curvas deben de dibujarse en una escala tal que la cuarta cifra decimal pueda leerse como una fracción de milímetro.

No todo el mundo verá los efectos señalados en un dibujo hecho como hemos indicado anteriormente. Yo tomé generalmente una regla de acero soportada con una guía de forma que la curvatura deseada se podía fijar en cada momento. La curvatura de la misma se puede acoplar a los datos experimentales hasta un punto determinado, después del cual otra curva-

(*) Hemos traducido la palabra inglesa "kinks" por caprichos, conservando la idea del autor.

tura se acoplará a la siguiente porción de la curva y así sucesivamente. El fenómeno se puede hacer visible de la mejor manera sobre un dibujo si uno dibuja las densidades (*) en función de las tensiones superficiales.

Pero lo mejor de todo es que el fenómeno puede ser demostrado matemáticamente. Mirando estas curvas que se muestran a sí mismas algo disímétricas, se puede sospechar que la función exponencial será probablemente la apropiada y que por otra parte no forman parte de un ciclo.

La experiencia mostró que se acoplaba a las curvas con extrema exactitud. El proceso es algo tedioso a causa de que la función exponencial contiene tres constantes que deben ser evaluadas. Debe entenderse que en las regiones críticas no pueden esperarse resultados exactos debido a que es

$$\frac{dd}{dt} = \infty$$

Las cifras han sido tomadas del trabajo de Sidney Yound, las cuales son sustancialmente idénticas a las dadas por Ramsay. Tuve una larga correspondencia con el primero, que no fué conocedor de estos hechos, pero después admitió que mis resultados los demostraban. El trabajó con líquidos recientemente destilados. La ecuación aplicable a todos los líquidos investigados por él es de la forma

$$\begin{aligned} Ae^{ka} &= T + A \\ A_1 e^{k_1 a} &= T + B_1 \\ A_2 e^{k_2 a} &= T + B_2 \\ A_3 e^{k_3 a} &= T + B_3 \\ \text{Etc.} \end{aligned}$$

Todas las partes de la curva están sujetas a la misma ley. Solamente las constantes son diferentes. En estas ecuaciones T se mide en grados centígrados a partir de la temperatura crítica como cero; e es la base de los logaritmos naturales; A , B y k son constantes. En la región crítica A y B deben ser iguales. Por ejemplo, para el exametileno las ecuaciones son:

$$0,0727 \cdot e^{20,97a} = T + 0,0727 \quad (1)$$

$$2,328 \cdot e^{0,961a} = T + 5,20 \quad (2)$$

$$7,591 \cdot e^{4,743a} = T + 18,71 \quad (3)$$

$$18,20 \cdot e^{3,665a} = T + 52,93 \quad (4)$$

$$24,99 \cdot e^{3,351a} = T + 77,31 \quad (5)$$

$$663,0 \cdot e^{0,8256a} = T + 1000,1 \quad (6)$$

Al manipular con estas ecuaciones es mejor emplearlas en forma logarítmica con el fin de tener una gráfica rectilínea. La gráfica de d con respecto a $(T + B)$ da una línea recta. Para los cálculos es mejor tomar logaritmos dos veces. Por ejemplo para (3) y (4) se consiguen los resultados siguientes:

(*) Ver el dibujo en Z. Phys. Chem., 112, 461, 1924.

(3)

$$\log d = \log [\log (T + 18,71) - 0,88034] - 0,31381$$

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>d</i> exp.	<i>d</i> calc.	Δ
30	250	0,3914	0,3919	- 0,0005
40	240	0,4343	0,4343	
50	230	0,4646	0,4645	+ 0,0001
60	220	0,4931	0,4931	
70	210	0,5183	0,5183	
80	200	0,5406	0,5407	- 0,0001
90	190	0,5805	,0,5800	+ 0,0005

(4)

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>d</i> exp.	<i>d</i> calc.	Δ
100	180	0,5805	0,5809	- 0,0004
110	170	0,5981	0,5981	
120	160	0,6143	0,6143	
130	150	0,6297	0,6297	
140	140	0,6442	0,6442	
150	130	0,65805	0,6581	
160	120	0,6711	0,6711	

En estas tablas he sobrepasado los límites de validez de ambas fórmulas. Por esto, los puntos en los extremos no es necesario que se acoplen perfectamente.

Las ecuaciones (5) y (6) darán:

$$\log d = \log [\log (T + 77,31) - 1,39840] - 0,16300$$

$$\log d = \log [\log (T + 1000,1) - 2,82141] - 0,55470$$

Para encontrar la posición exacta del "capricho" se debe establecer la ecuación y calcular el correspondiente valor de *T*. Estas ecuaciones no son resolubles. Conociendo aproximadamente la posición del "capricho", se puede calcular *d* para varias temperaturas a cada lado de él, con ambas ecuaciones. La diferencia entre los valores de *d* llegará a ser cero a la temperatura correspondiente al "capricho". Así, el "capricho" está alrededor de los 227°*T*, porque en ese punto los valores de *d* son iguales.

OTRAS PROPIEDADES

Aparte de las densidades, se pueden observar estos "caprichos" con mucha más extensión, en los calores latentes de transformación, los cuales siguen la misma ley, es decir

$$Ce^{kL} = T + B$$

donde L es el calor latente de vaporización, C , K y B son constantes características para un intervalo dado de la curva entre dos "caprichos".

Las curvas para las viscosidades y tensiones superficiales también los exhiben, solamente que la forma de relación es diferente: La temperatura T está en la exponencial, en cambio no aparecen en dicho exponente las otras propiedades. Así, para las viscosidades η la expresión será:

$$\eta + B = Ce^{KT}$$

y para la tensión superficial γ :

$$\gamma + B = Ce^{KT}$$

Estas fórmulas son exactas a partir del punto crítico en todos los intervalos de temperatura. La manera de proceder de Ramsay, con todo respeto para él como un genio experimental, no puede mantenerse en pie ante una crítica elemental. Ante todo deja fuera de consideración el intervalo de temperaturas inmediatamente siguiente al punto crítico. Esta es la parte más importante de la curva, porque si tiene lugar alguna asociación durante la condensación, es precisamente en esa región de temperaturas donde los efectos han de ser más manifiestos. El resto de la curva puede confundirse con una línea recta solamente si no se desea ver las desviaciones periódicas que están muy por encima de los límites de error experimental. Igualmente equivocado es atribuir algún significado a la relación empírica

$$\gamma = kd^4$$

deducida por D. B. MacLoad (Faraday Soc. Trans. 1923) sobre la cual se ha basado el paracor de Sugden.

Un examen detallado de estos efectos fué expuesto por mí en el Z. Phys. Chem. 112, 461, 1924. Yo conseguí convencer al difunto Svante Arrhenius, quien bondadosamente envió el manuscrito a su editor, el cual lo tradujo al alemán. Más tarde llegó a ser partidario de mis ideas. En forma más detallada este asunto fué tratado en mi artículo; Phil. Mag. 1, 265, (1925).

TRABAJO REALIZADO EN AMERICA

Los resultados descritos han sido completamente desconocidos en los países de habla inglesa, con una excepción. Al aceptar mi artículo dando un resumen de mi trabajo total, Wilder D. Bandroft, me escribió "Será un gran placer para nosotros publicar su artículo..." J. Phys. Chem. 36, 2406, (1932). Al publicar algunos artículos recientemente, en la misma revista, me enteré de que los árbitros de la misma jamás habían oido hablar de aquel artículo. El público americano había sido prevenido contra mi trabajo por W. D. Harkins, de Chicago (Annual Colloid Sympo-

sium, 6, 23, 1928), cuyo trabajo apareció para desaprobar completamente la validez de mi ley. Afirmaciones con este fin llegaron a penetrar en libros de texto tales como el de Taylor H. S., titulado "Treatise on Physical Chemistry", 2.^a edición, vol. II, pág. 1.628, Van Nostrand Co., N. Y. 1931, o en el texto "Colloid Chemistry", de R. J. Hartman, pág. 68, 1939, Houghton Mifflin Co., The Riverside Press, Cambridge, Mass. Harkins tuvo un gran error en el lado teórico. Cambió la propia definición de mi ley. De acuerdo con su versión γ_1 y γ_2 habían de ser medidas con respecto al "vapor de la opuesta". En otras palabras, él trataba con sistemas que no estaban en estado de equilibrio. Aparentemente no se dió cuenta de que desde 1881 se sabía que dos capas en equilibrio emiten el mismo vapor. (Ver W. Nernst, Theoretische Chemie, p. 454, 1898, Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke). Esta fué realmente una confirmación experimental solamente de lo que era ya conocido por Williard Gibbs, siendo un ejemplo de un sistema univariante de dos componentes y tres fases. Es completamente obvio que en tal sistema no hay lugar para dos fases gaseosas. El sistema tal como lo imaginó Harkins sería un móvil perpetuo de segunda especie, lo cual es imposible, ya que es una violación del segundo principio de Termodinámica. El ataque de Harkins contra mí ha sido considerado en este país como fatal para mí. Sin embargo, yo tengo una deuda de gratitud con él porque me capacitó de esta forma para descubrir algunos hechos de gran importancia que probablemente de otra forma jamás hubiera visto. Harkins estableció que las desviaciones de mi ley en algunos ejemplos alcanzaban hasta el 400 por 100, como en el caso del alcohol isoamilico, químicamente puro, y agua. No se conocía hasta ahora que a parte del equilibrio térmico establecido en 20 o 30 minutos, tienen lugar en las soluciones algunos cambios reversibles que exigen tiempo. En unos casos estos cambios son rápidos y escapan a la atención de los experimentadores, en otros pueden necesitar varias semanas o meses antes de que se alcance el equilibrio. Esto sucede particularmente cuando se trata de sustancias de un alto grado de pureza. En muchos casos las impurezas actúan como agentes catalíticos que aceleran los procesos. De esta manera se ve que el factor tiempo se ha de introducir en estos estudios como un parámetro definitivo. Las propiedades físicas de los líquidos pueden ser enteramente diferentes, según haya sido su historia previa. Algunos fenómenos peculiares se explicaron a sí mismos sin dificultad, por ejemplo, para el sistema fenol-agua un autor encontró $\gamma_1 - \gamma_2 > \gamma_{12}$ en cambio otro encontró $\gamma_1 - \gamma_2 < \gamma_{12}$. Ninguno de los dos trabajó en condiciones de equilibrio. Esta diferencia observada es debida al hecho de que en un caso el fenol usado se guardó en un lugar frío y en el otro en un lugar caliente. Son necesarios de seis a diez días para alcanzar el equilibrio perfecto en el sistema fenol-agua, después de los cuales la relación $\gamma_1 - \gamma_2 = \gamma_{12}$ es completamente exacta.

Si se vigila el sistema cuando va camino del equilibrio, se observa otro fenómeno peculiar. Las propiedades físicas fluctúan dentro de amplios límites. En la mayor parte de los casos la tercera cifra decimal

viene afectada en las determinaciones de la densidad. Esto demuestra que no se trata de un fenómeno de superficie. Como se ha mencionado antes, observé fluctuaciones en la tensión superficial en las primeras etapas de mi trabajo. No pude encontrar explicación y abandoné el estudio. Actualmente no me siento asustado por estos hechos.

Estas fluctuaciones no se volvieron a observar cuando el equilibrio estuvo establecido. Las densidades se midieron con cuatro cifras decimales solamente. El agua no se incluyó en esta investigación. Recientemente, no se han observado ni "caprichos" en las curvas de densidad en función de la temperatura, ni fluctuaciones de las densidades dentro de las tres cifras decimales en el agua. El agua usada para el calibrado del picnómetro de 25 c. c. siempre dió resultados concordantes dentro de 0,0001. El equilibrio térmico, establecido entre los 20 y 30 minutos, jamás dió evidencia de ningún retardo en las densidades. P. W. Bridgman me dijo, sin embargo, que bajo presión, él obtuvo evidencia definitiva de histéresis.

INTERPRETACION DE LOS HECHOS DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA LEY DE ANTONOFF

EXPERIMENTOS RECENTES

La ley de Antonoff necesita igualdad en el número de moléculas por unidad de volumen en las dos capas líquidas si éstas están en equilibrio. O en la moderna terminología, deben de tener actividades iguales. También se dijo antes que la ley de Antonoff es así mismo válida en la superficie de separación líquido-vapor en la región crítica. No tengo ninguna razón para dudar de que éste es también el caso a temperaturas más bajas; sin embargo, ésto no puede probarse experimentalmente debido a la falta de métodos. Pero los sistemas líquido-vapor son en todos los aspectos análogos a los sistemas líquido-líquido (la ley del diámetro rectilíneo es aplicable a ambos). Por ello se puede suponer que mi ley es válida para todas las temperaturas. Entonces el líquido y el vapor deben contener el mismo número de moléculas por unidad de volumen o sus actividades deben ser iguales. En la vencidad del punto crítico cuando la densidad del líquido llega a ser dos veces la del vapor, el factor de asociación x se hace igual a dos, porque $x = d_l/d_v$, donde d_l es la densidad del líquido y d_v es la del vapor y no se puede pensar en otra interpretación si el número de moléculas por unidad de volumen es el mismo; se supone que el vapor es unimolecular. A bajas temperaturas, por consiguiente, el grado de complejidad molecular en el líquido debe ser muy alto. Esto, naturalmente, nos sitúa en conflicto con los puntos de vista corrientes, basados en el concepto de Van der Waals de que los líquidos tienen el mismo estado molecular que sus vapores, al menos en los llamados líquidos normales. A algunos líquidos se les tiene por asociados y a sus moléculas se les supone con un grado muy bajo de complejidad comprendiendo 2, 3 ó

4 moléculas y no más. Pero nadie puede decir que estas opiniones estén soportadas por una teoría profunda. Van der Waals mismo comenzó a darse cuenta de la falsedad de sus opiniones, como se testifica en sus dos últimos artículos publicados en holandés (ver W. S. Turner, "Molecular Association", 1915, Longmans, Greene, London). Con respecto a las teorías de Ramsay, concernientes a este tema no pueden quedar en pie ante una crítica elemental. Rutherford me contó un episodio interesante. Una vez en una reunión de una Sociedad, Ramsay leyó un artículo sobre estos mismos asuntos. Escribió dos fórmulas en la pizarra y dijo: "Esta fórmula es mejor que la otra". Rutherford replicó: "¿Cómo puede ser eso si son idénticas?".

Las conclusiones establecidas sobre la base de tales teorías no tienen ningún valor y el análisis con Rayos X ha dado una luz totalmente diferente. Estos resultados se pueden encontrar resumidos en "Physical Chemistry of High Polymeric Systems", por H. R. Mark (Interscience Publishers, inc., N. Y. 1940. Pág. 178).

"Las partículas individuales de un líquido, como aquellas de un gas perfecto, no asumen al azar todas las posiciones posibles y orientaciones en el espacio, sino que sus mutuas distribuciones se parecen extraordinariamente a las del estado cristalino. En este sentido podemos concebir el líquido como un agregado de numerosos cristales muy pequeños, en los cuales cada individuo no muestra exactamente la distribución característica en el cristal sino que asume una serie de posiciones temporales. Estos cristalitos pequeños (cada uno consta solamente de 10 a 100 átomos) tienen una vida muy corta. Se desbandan continuamente y recristalizan de forma que una partícula dada pertenece, por un instante, a uno de estos pequeños agregados, después a ninguno, y entonces, posteriormente, a uno que ha sido formado durante ese tiempo, y así sucesivamente..."

Estos cristalitos son, sin embargo, demasiado pequeños para acoplarse dentro de mi teoría. Por consiguiente, supongo que debe de existir una estructura secundaria, similar a la propuesta por W. H. Bragg para el estado cristalino. Esta estructura no se revela por los Rayos X pero fué propuesta por él porque ciertas cosas no se podían explicar sin ella.

Mi teoría indica que el líquido debe estar compuesto de agregados enormes, los cuales están en equilibrio con simples moléculas en la fase vapor. El número de moléculas en ambas fases debe de ser el mismo por término medio. El equilibrio móvil debe de ser mantenido del modo siguiente: Las partículas grandes son disparadas fuera del líquido dentro del vapor donde se desintegran en moléculas simples que aumentan la presión de vapor. La presión aumentada origina el retorno de las moléculas de vapor a la fase líquida, donde ellas se unen a los agregados en la forma descrita, y así sucesivamente. Esta teoría la criticó P. W. Briggman en una carta privada. Mi conclusión le pareció irrealizable porque tales sistemas serían imposibles sin fluctuaciones fácilmente determinables. Su autorizada opinión estimuló mis nuevas experiencias. Estas de-

mostraron la existencia de tales fluctuaciones en agua y en soluciones acuosas. La descripción de estos experimentos es como sigue:

Por el tiempo en que se publicó mi teoría, observé fluctuaciones en las densidades de líquidos orgánicos, principalmente en la tercera cifra decimal. Al alcanzar el equilibrio, los sistemas se estabilizaban. Investigaciones subsiguientes demostraron, con gran sorpresa por mi parte, que existían fluctuaciones en la cuarta y quinta cifras decimales. De esta manera la objeción de Bridgman fué salvada.

Las experiencias con alcohol etílico demostraron que sus propiedades dependen de la historia previa. El alcohol previamente calentado a 80° y llevado después a 30° en un termostato, manifestó propiedades diferentes de las de otra muestra hervida durante una hora. Las diferencias se apreciaron en la cuarta cifra decimal. Después de varias semanas en un termostato regulado hasta 0,005°, las densidades continuaron fluctuando en la cuarta decimal. El alcohol es agua en la cual un átomo de hidrógeno se ha sustituido por una cadena comparativamente corta (los alcoholes de cadena larga muestran fluctuaciones en la tercera cifra decimal). Por consiguiente, es probable que la misma agua muestre fluctuaciones. Las experiencias confirman plenamente esta opinión. Las fluctuaciones aparecen en la cuarta cifra decimal; de esta forma se obtiene una curva en zigzag que sigue así de día en día sin mostrar tendencia a estabilizarse. Experiencias similares se hicieron con una solución de sulfato aluminico. También aparecieron fluctuaciones, aunque las curvas no fueron idénticas a las de los otros líquidos. Todas las sustancias anteriormente citadas se sometieron a las radiaciones β y γ procedentes de 300 mg. de radio. También se obtuvieron así curvas en zigzag, las cuales, sin embargo, diferían en su aspecto de las correspondientes curvas sin radiación. Todos estos hechos aparecen en perfecto acuerdo con mi teoría.

Hoy existe una cuestión en la cual puede haber alguna incertidumbre, a la vista de la nueva evidencia experimental. Los "caprichos" en las curvas de densidad fueron obtenidos también por otros autores, (Phys. Lab. Univ. of Leiden, Nos. 131, 145, 162, 172, etc.). Es cierto que la posición de estos "caprichos" no puede establecerse siempre con toda exactitud. Yo formé la opinión de que ellos pueden ser la explicación de los siguientes cambios deducidos para el hexametileno:

$$A + A = A_2$$

$$2A_2 = A_4 \quad \text{ó bien} \quad 3A_2 = A_6$$

$$6A_4 = A_{24} \quad \text{ó también} \quad 4A_6 = A_{24}$$

$$4A_{24} = A_{96}$$

$$6A_{96} = A_{576}$$

El que esta especulación esté bien fundada o no, carece de importancia en lo que concierne a esta teoría. No afecta a los resultados, que permanecen iguales independientemente de las etapas en las que han sido ob-

tenidos. Cualquiera que dude de la existencia de los "caprichos" puede hacer la siguiente experiencia que no necesita aparatos complicados. Si se mide (en un picnómetro ordinario) las densidades de un líquido *dl* entre 0°C y por ejemplo, 80°C, se puede observar por lo menos un "capricho". Así, el benceno muestra uno alrededor de 45°C. Mi experiencia con alcohol propílico dió uno en el mismo lugar que los datos de Sydney Young (*). Como él, yo desequé el alcohol propílico y lo destilé. Después de doce meses medí las densidades y toda la curva cambió (J. Phys. Chem. 48, 80, 1940). El dato inicial a la temperatura ambiente permaneció igual dentro de las cuatro cifras, pero los otros se vieron modificados en la tercera decimal. Tal como los datos aparecen, no existe ninguna garantía de que los resultados de Sydney Young correspondan a un equilibrio. Todo este tema debe tomarse desde un nuevo ángulo. No cabe duda que impurezas tales como el agua pueden tener un efecto catalítico en el proceso hasta alcanzar el equilibrio. Las experiencias de H.-B. Baker (**) sobre secado excesivo indican que propiedades tan importantes como la presión de vapor, pueden cambiarse sustancialmente con este proceso.

(*) Proc. Roy. Dublin Soc, 12, 374, 1910.

(**) H. Brereton Baker, J. Chem. Soc. 121, 586 (1922), y numerosos otros artículos con colaboradores.

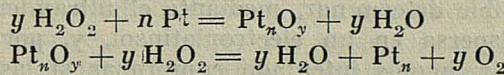
Influencia de la superficie micelar en la catalisis de descomposición del peróxido de hidrógeno por electroplatinsoles

por ANTONIO ARA BLESA

INTRODUCCION

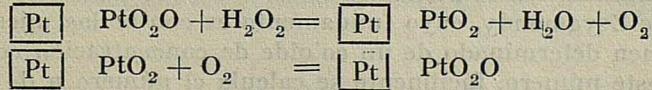
Muchos son los trabajos publicados en los que se estudia la descomposición del peróxido de hidrógeno por electroplatinsoles o por coloides similares como los aurosoles, paladiosoles, etc., cosa que se puede comprobar consultando la Bibliografía extentísima que hay sobre este asunto.

En casi todos estos trabajos, se supone que el poder catalítico del coloide, reside en la constitución química de su micela, así, según Bredig, el mecanismo de la reducción catalítica de descomposición del peróxido de hidrógeno por electroplatinsoles es debido a la intervención del oxígeno del siguiente modo:



Otros autores como Haber, Grimberg y Euler admiten la hipótesis de autoxidación citada por Bredig, en la que es necesaria la intervención del oxígeno que transitoriamente se fija en la platino disuelto, absorbido o combinado químicamente.

Rocasolano (1) llega a la consecuencia de que la micela dispersa en los electrosoles de platino está formada por un núcleo, masa maciza de platino cristalizado, envuelta por una corteza de un peróxido del mismo metal, de modo que la descomposición del peróxido de hidrógeno se interpretaría así:



Si los hechos sucediesen así, si la micela de platino disperso estuviese formada por un núcleo macizo, recubierto superficialmente de un peróxido inestable, es evidente que la superficie micelar debe influir en la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno.

Por otra parte, hay cuerpos denominados por Bredig, "venenos" del catalizador que disminuyen la velocidad de la acción catalítica, pudiendo darse el caso de que una pequeña cantidad de estos venenos (dosis mortal), llegue a paralizarla.

Según Rocasolano (2) estos venenos del catalizador actúan como reductores (cuando son cuerpos de función reductora), porque eliminan oxígeno a la micela, mientras que los oxidantes, como el cloro y el ozono actúan como venenos de los catalizadores, por una acción química reductora producida porque el oxígeno atómico que en presencia del agua dejan en libertad, se une con el oxígeno del sistema Pd/O ó Pt/O (que por su acción catalítica manifiesta propiedades de oxígeno atómico), para formar oxígeno molecular, sistema no reversible, por lo cual, el poder catalítico disminuye en estos catalizadores, de un modo proporcional, a la intensidad de la acción reductora que el veneno ejerce.

Desde luego, según las hipótesis anteriores, existirá alguna relación entre la dosis mortal y la superficie micelar, y, como en la Bibliografía consultada no hemos encontrado ningún trabajo que las relacione, lo hemos intentado establecer en el presente en que introducimos el concepto de "dosis mortal específica", que creemos será de gran utilidad para muchos trabajos posteriores.

PARTE EXPERIMENTAL

Determinación de la superficie micelar

Como es posible determinar, mediante el ultramicroscopio, el tamaño de la micela dispersa en un electroplatinisol, y, por tanto, calcular la superficie micelar, hemos intentado comprobar si las dosis mortales de cianuro potásico y de iodo, que actúan como venenos de los electroplatinsoles en la descomposición del peróxido de hidrógeno, se podían relacionar con las superficies micelares del coloide disperso.

Con este objeto hemos preparado varias tandas de electroplatinsoles, empleando el aparato de pulverización eléctrica del Dr. Llanas (3). Los coloides que a continuación numeramos con las letras *A*, *B*, *C* y *D*, han sido obtenidos empleando 2 amperios y 110 voltios como factores de corriente; los coloides *E* y *F*, con 3 amperios y 110 voltios; los *G* y *H* con 4 amperios y 110 voltios.

A continuación, hemos determinado los radios micelares operando según el método de Zsigmondy, cuyo fundamento es contar las micelas que hay en un volumen determinado de un coloide de concentración conocida. Una vez sabido este número, fácilmente se calcula el número *n* de micelas que hay por centímetro cúbico; dividiendo ahora el peso *P* de la fase dispersa por centímetro cúbico, por dicho número *n*, sabremos la masa de cada micela, que dividida por la densidad *d* del metal disperso, nos dará el volumen micelar. Zsigmondy supone la micela cúbica, así es que sabiendo el

volumen de una micela, bastará hallar su raíz cúbica para determinar el radio o lado micelar. Expresando este sencillo cálculo por medio de una fórmula tendremos:

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

La determinación del valor n la practicamos por medio del ultramicroscopio de inmersión de Zsigmondy en el que la observación del coloide se hace por medio de un objetivo de iluminación y otro de observación, y está construido de tal modo que, observando el coloide que se coloca en una cubeta, y estando el aparato convenientemente iluminado, se ven todas las micelas comprendidas en un cierto campo limitado por una cuadrícula de 9 cuadros que el ocular lleva.

Si el ocular con el que se hace la observación es el número 6 de compensación, el lado de uno cualquiera de los nueve cuadrados del ocular tiene una longitud de 10,4 micras, y como el espesor de la cubeta es 2,85 micras, resulta que el volumen de coloide comprendido en cada cuadrado es igual a 308,256 micras cúbicas.

Con objeto de poder contar las micelas con el ultramicroscopio de inmersión de Zsigmondy, operando en buenas condiciones, debe disponerse de un coloide suficientemente diluido, para que al observarlo no haya más de una a cuatro micelas por cada cuadro del ocular.

Una vez preparados los coloides y estando el ultramicroscopio de inmersión bien iluminado, procedimos a contar las micelas que de esos coloides había en un cuadro del ocular, para lo que operamos del siguiente modo: Una vez llena la cubeta del coloide, y a intervalos de tiempos iguales entre sí, anotamos el número de micelas que había en uno de los cuadros e hicimos veinte observaciones consecutivas, hallando luego la media aritmética de esos veinte números. Repetimos esta operación cinco o seis veces más, y obtuvimos la media aritmética de esas cinco o seis medias aritméticas, y el número resultante era el de micelas que había en un volumen de coloide igual a 308,256 micras cúbicas.

En esta determinación, hemos comprobado experimentalmente, la eficacia del método propuesto por E. Gálvez (4), que consiste en interrumpir periódicamente la iluminación del microscopio, por medio de un péndulo de longitud suficiente, y hacer las lecturas en el momento de iluminarse nuevamente el campo.

Indicamos a continuación los resultados obtenidos en los coloides anteriormente indicados:

TABLA I

Electroplatinol	Valores de las medias aritméticas							Media total o número de micelas en 308,256 μ^3
A (2 amp.)	0,45	0,55	0,60	0,45	0,50	0,50		0,508
B "	0,70	0,60	0,90	0,70	0,60			0,700
C "	0,60	0,55	0,60	0,65	0,70			0,620
D "	0,50	0,55	0,45	0,65	0'70	0'60	0,60	0,575
E (3 amp.)	0,70	0,65	0,70	0,60	0,75			0,680
F "	0,75	0,65	0,60	0,75	0,80	0,85		0,733
G (4 amp.)	0,90	0,85	0,85	0,90	0,85			0,870
H "	0,75	0,80	0,80	0,85	0,85			0,810

Conociendo el número de micelas que hay en 308,256 micras cúbicas, en cada uno de estos ocho coloides con que hemos operado, fácilmente se deducen los valores de n para esos ocho hidrosoles, es decir, el número de micelas que hay por centímetro cúbico de coloide.

Como también conocemos la concentración de los ocho coloides, pues basta, para ello, pesar los electrodos de platino antes y después de cada experiencia, y operar siempre a volumen constante (preparamos en todos los casos 200 cc. de coloide) sabemos los valores de P , o sea, el peso de fase dispersa por centímetro cúbico.

Resumiendo en un cuadro los valores de P , de n y de d , para los ocho hidrosoles, tendremos:

TABLA II

Electroplatinol	Valores de P	Valores de n	Valores de d
A	22×10^{-6} grs. cc.	1654×10^6	21,45
B	20×10^{-6} "	2271×10^6	21,45
C	19×10^{-6} "	2011×10^6	21,45
D	19×10^{-6} "	1865×10^6	21,45
E	35×10^{-6} "	2259×10^6	21,45
F	42×10^{-6} "	2379×10^6	21,45
G	39×10^{-6} "	2822×10^6	21,45
H	$42,5 \times 10^{-6}$ "	2627×10^6	21,45

Aplicando los valores de este cuadro a la fórmula:

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

INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE MICELAR DE LA CATALISIS

que nos determina el radio micelar en función de P , n y d , resultan para los radios micelares de estos ocho coloides los valores siguientes:

TABLA III

Electroplatinsol	Radio micelar
A	84,9 milimicras
B	74,2 "
C	76,0 "
D	78,2 "
E	89,7 "
F	93,6 "
G	86,3 "
H	90,8 "

Para hallar la superficie de una micela, teniendo en cuenta que los valores calculados por el método Zsigmondy son los del lado de la micela, supuesta ésta un cubo perfecto, efectuaremos la siguiente operación:

Superficie de la micela 612

que en cada uno de los coloides anteriores valdrá:

TABLA IV

<u>Electroplata en sol</u>	<u>Superficie micelar</u>		
<i>A</i>	43248	milimicras cuadradas	
<i>B</i>	33033	"	"
<i>C</i>	34656	"	"
<i>D</i>	36751	"	"
<i>E</i>	48276	"	"
<i>F</i>	52566	"	"
<i>G</i>	44686	"	"
<i>H</i>	49468	"	"

INFLUENCIA DEL CIANURO POTASICO EN LA DESCOMPOSICIÓN DEL PEROXIDO DE HIDROGENO POR ELECTROPLATINOSOLES

Determinación de la dosis mortal.—Preparamos las siguientes disoluciones:

- 1.^o Una disolución aproximadamente 0,1 N. de peróxido de hidrógeno.
2.^o Una disolución aproximadamente 0,1 N. de permanganato potásico.

3.^o Una disolución de cianuro potásico que contiene 0,003085 gramos por centímetro cúbico.

Los factores de las dos primeras se determinan empleando los métodos corrientes; la tercera fué valorada con nitrato de plata siguiendo el método Liebig (5).

Como el cianuro potásico descompone al agua oxigenada, hicimos una experiencia preliminar preparando seis matraces Jena de 300 cc. de la siguiente manera:

Matraz I (testigo).—En él pusimos 200 cc. de agua oxigenada 0,1 normal previamente diluidos hasta 250 cc. en un matraz aforado.

Matraz II.—Se pusieron en él 200 cc. de agua oxigenada 0,1 N., a los que se habían añadido 0,5 cc. de la solución de CNK antes indicada y se había diluido hasta 250 cc. en el mismo matraz aforado que en el caso anterior.

Matraz III.—Pusimos en él 200 cc. de agua oxigenada 0,1 N., a los que se añadieron 1 cc. de la solución de CNK diluyendo a continuación hasta 250 cc., lo mismo que antes.

Matraz IV.—Se puso en él 200 cc. de agua oxigenada 0,1 N., 2 cc. de la solución de CNK, diluido todo hasta 250 cc., en las mismas condiciones.

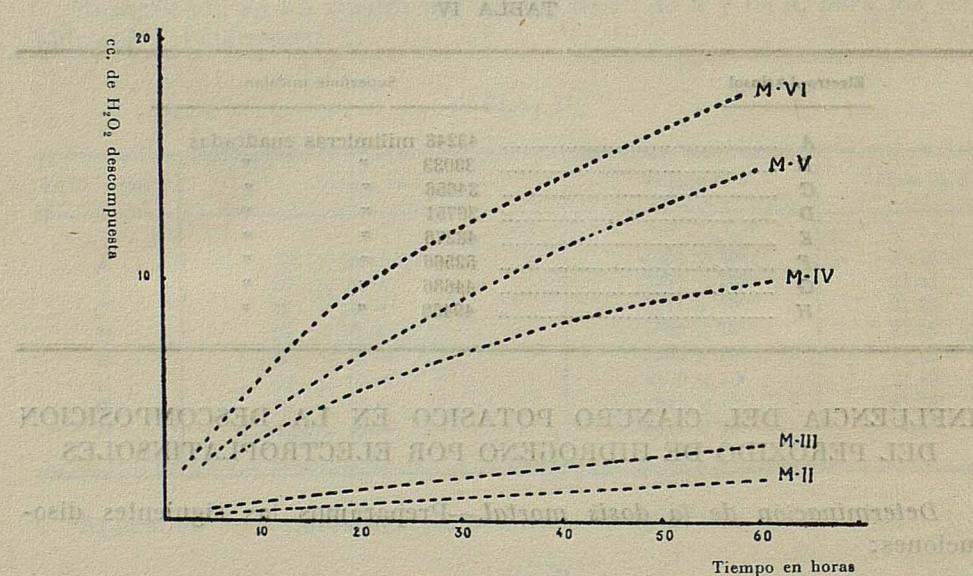


Fig. 1
Descomposición del H_2O_2 por la acción del CNK

INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE MICELAR DE LA CATALISIS

Matraz V.— Colocamos 200 cc. H_2O_2 0,1 N., 3 cc. de la solución de CNK, diluido todo hasta 250 cc.

Matraz VI.— Colocamos 200 cc. H_2O_2 0,1 N., 4 cc. de la solución de CNK, diluido todo hasta 250 cc.

Puestos estos matraces en una estufa a temperatura constante (30°) y valorando de tiempo en tiempo el H_2O_2 de cada uno de ellos pudimos estudiar la descomposición del peróxido de hidrógeno por la acción del CNK. Los resultados obtenidos vienen a continuación; la figura 1 nos indica gráficamente la marcha de la reacción.

TABLA V

Descomposición del H_2O_2 por la acción del CNK

Matraz I (testigo)	Tiempo en minutos	1400	2300	2855	3560	3935
	cc. de H_2O_2 0,1090 N. descompuesta	0,00	0,05	0,10	0,15	0,15
Matraz II Contiene 1,91 mgs. de CNK	Tiempo en minutos	1400	2300	2855	3560	3935
	cc. de H_2O_2 0,1090 N. descompuesta	0,50	1,05	1,40	1,90	2,35
Matraz III Contiene 3,83 mgs. de CNK	Tiempo en minutos	1400	2300	2850	3555	3935
	cc. de H_2O_2 0,1090 N. descompuesta	1,50	2,05	2,55	3,00	3,35
Matraz IV Contiene 7,66 mgs. de CNK	Tiempo en minutos	1400	2300	2850	3560	3935
	cc. de H_2O_2 0,1090 N. descompuesta	6,20	8,10	8,80	9,65	10,15
Matraz V Contiene 11,4 mgs. de CNK	Tiempo en minutos	1400	2300	2860	3565	3935
	cc. de H_2O_2 0,1090 N. descompuesta	7,40	11,05	12,90	14,40	15,15
Matraz VI Contiene 15,3 mgs. de CNK	Tiempo en minutos	1400	2300	2860	3565	3935
	cc. de H_2O_2 0,1090 N. descompuesta	10,50	14,60	16,70	17,70	18,15

Esta experiencia nos demuestra que la velocidad de descomposición del agua oxigenada aumenta, con cantidades crecientes de CNK, y que la solución testigo permanece prácticamente inalterable, pues al cabo de 3.935 minutos, o sea, sesenta y cinco horas treinta y cinco minutos, sólo se habían descompuesto 0,15 cc. de H_2O_2 0,1090 N.

A continuación determinaremos la dosis mortal de CNK correspondiente al coloide A, preparando los seis matraces Jena de la experiencia anterior del siguiente modo:

Matraz I (testigo).—En él pusimos 200 cc. H_2O_2 0,1 N. previamente diluidos hasta 250 cc. en un matraz aforado.

Matraz II.—Se pusieron en él 200 cc. de H_2O_2 0,1 N., a los que se añadieron 25 cc. del coloide A y diluimos hasta 250 cc. en el mismo matraz aforado que en el caso anterior.

Matraz III.—Pusimos en él 200 cc. de H_2O_2 0,1 N., 25 cc. del coloide A, 1 cc. de la solución de CNK y diluimos hasta 250 cc. lo mismo que antes.

Matraz IV.—Se puso en él 200 cc. de H_2O_2 0,1 N., 25 cc. del coloide A, 3 cc. de la solución de CNK y diluimos hasta 250 cc.

Matraz V.—Echamos 200 cc. de H_2O_2 0,1 N., 25 cc. del coloide A, 5 cc. de la solución de CNK y diluimos hasta 250 cc.

Matraz VI.—Colocamos 200 cc. de agua oxigenada 0,1 N., 25 cc. del coloide A, 7 cc. de la solución de CNK, diluido todo hasta 250 cc.

Puestos estos matraces en una estufa a temperatura constante (30°) y valorando de tiempo en tiempo el peróxido de hidrógeno de cada uno

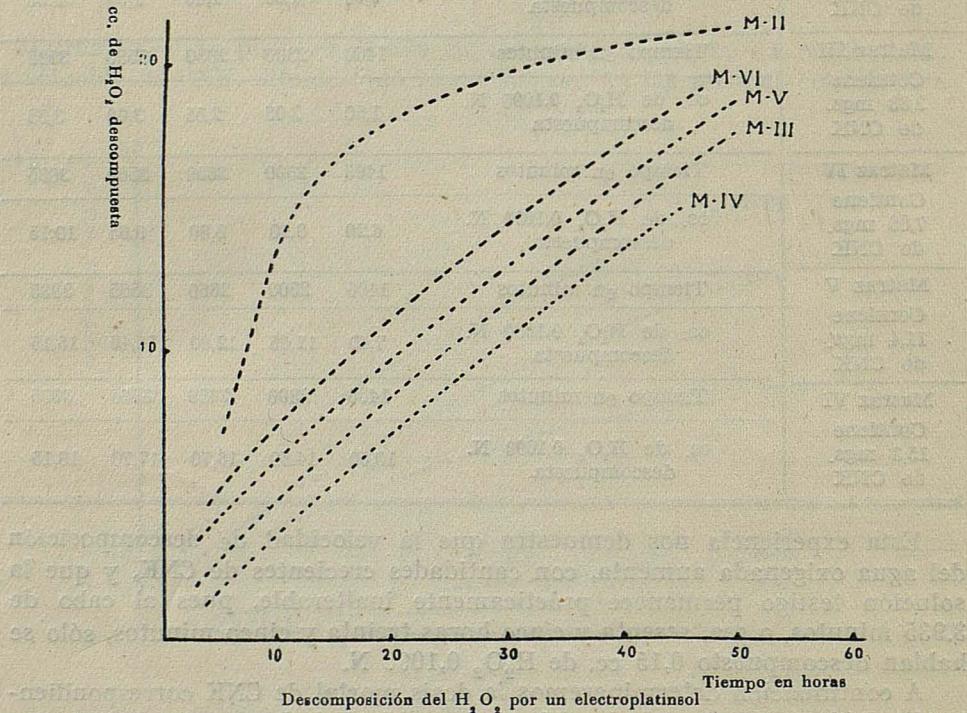


Fig. 2

INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE MICELAR DE LA CATALISIS

de ellos, con la solución de permanganato potásico, pudimos determinar la dosis mortal, que corresponde al matraz en que la descomposición va más lentamente.

Los resultados obtenidos vienen indicados en la tabla VI.

La figura 2 nos muestra la marcha de la reacción.

TABLA VI

Descomposición del H₂O₂ por la acción de un electroplatinsol

Matraz I (testigo)	Tiempo en minutos	70	275	950	1410	2810
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1080 N. descompuesta	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10
Matraz II 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	70	275	950	1410	2810
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1080 N. descompuesta	2,20	8,10	16,70	18,80	20,50
Matraz III 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide 3,82 mgs. CNK diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	65	270	945	1390	2840
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1080 N. descompuesta	0,20	0,90	5,20	9,30	16,70
Matraz IV 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide 11,4 mgs. CNK diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	65	270	945	1390	2840
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1080 N. descompuesta	0,10	0,50	4,60	8,80	15,90
Matraz V 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide 19,1 mgs. CNK diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	65	270	940	1385	2835
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1080 N. descompuesta	0,20	0,65	5,80	11,20	17,60
Matraz VI 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide 26,8 mgs. CNK diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	60	265	935	1380	2830
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1080 N. descompuesta	0,30	0,90	6,35	12,40	18,60

Para poder comprobar los resultados de esta experiencia, calculamos las relaciones $\Delta x / \Delta t$ donde Δx es el número de cc. de agua oxigenada descompuesta y Δt , el tiempo transcurrido en minutos. Ver Tabla VII.

TABLA VII

Matraz II	$\Delta x / \Delta t = 7,3 \cdot 10^{-3}$ cc. min.
Matraz III 3,83 mgs. CNK	$\Delta x / \Delta t = 5,8 \cdot 10^{-3}$ cc. min.
Matraz IV 11,4 mgs. CNK	$\Delta x / \Delta t = 5,6 \cdot 10^{-3}$ cc. min.
Matraz V 19,1 mgs. CNK	$\Delta x / \Delta t = 6,2 \cdot 10^{-3}$ cc. min.
Matraz VI 26,8 mgs. CNK	$\Delta x / \Delta t = 6,6 \cdot 10^{-3}$ cc. min.

Representando los resultados indicados en esta tabla se tiene la figura 3 donde se puede apreciar fácilmente que la menor velocidad de descomposición corresponde al matraz IV con 11,4 mgs. de cianuro potásico; tomaremos esta cantidad como dosis mortal para estos 25 cc. de coloide.

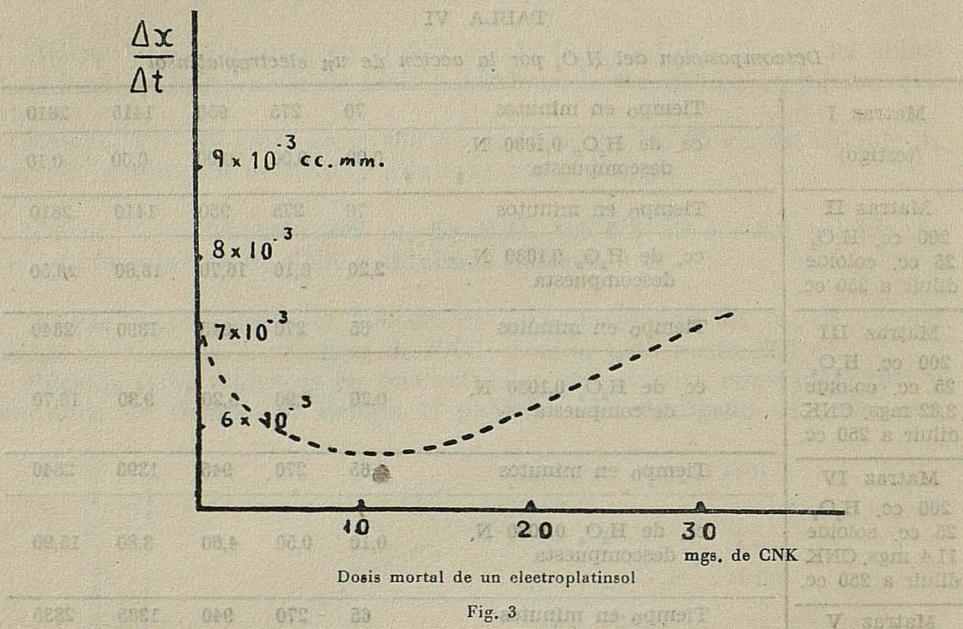


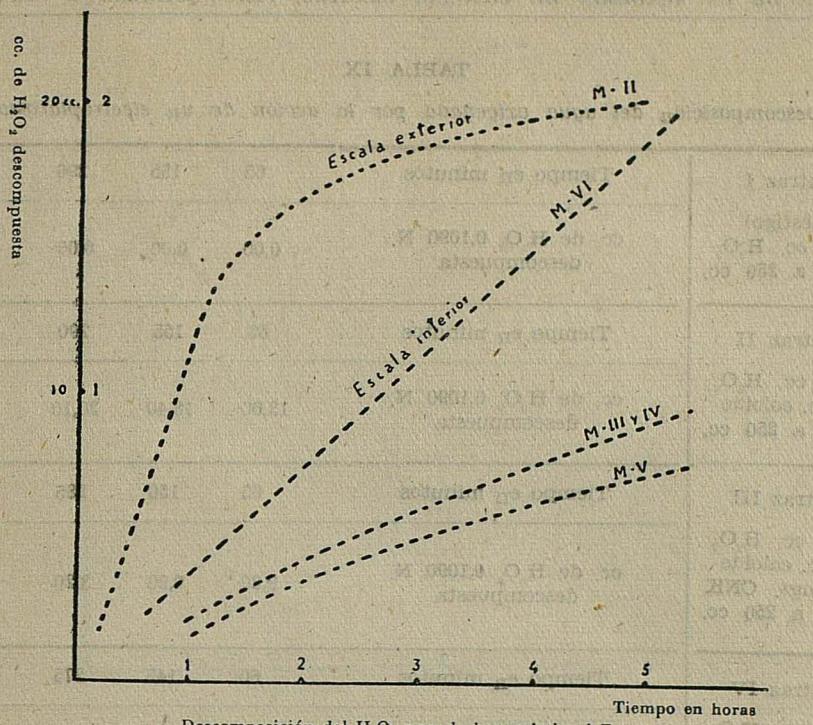
Fig. 3

Se han verificado experiencias similares con los restantes electroplatinsoles, encontrándose las siguientes dosis mortales:

TABLA VIII

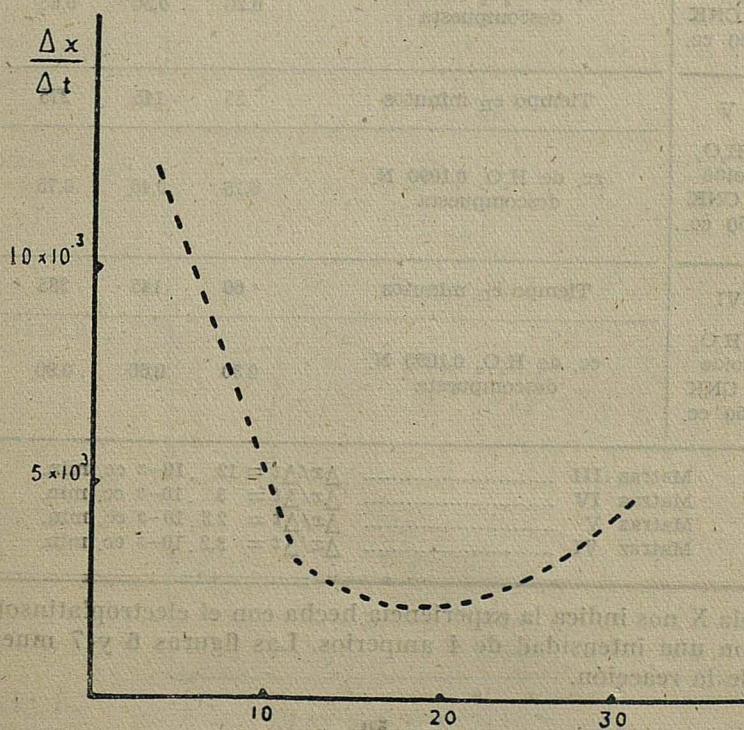
Electroplatinisol	Dosis mortal en mgs. da CNK
A	11,4
B	11,4
C	11,4
D	11,4
E	19,1
F	19,1
H	21,0
G	21,0

La tabla IX indica los resultados de la experiencia realizada con el electroplatinisol E; las figuras 4 y 5 la marcha de la reacción.



Descomposición del H_2O_2 por el electroplatinosol E

Fig. 4



Dosis mortal del electroplatinosol

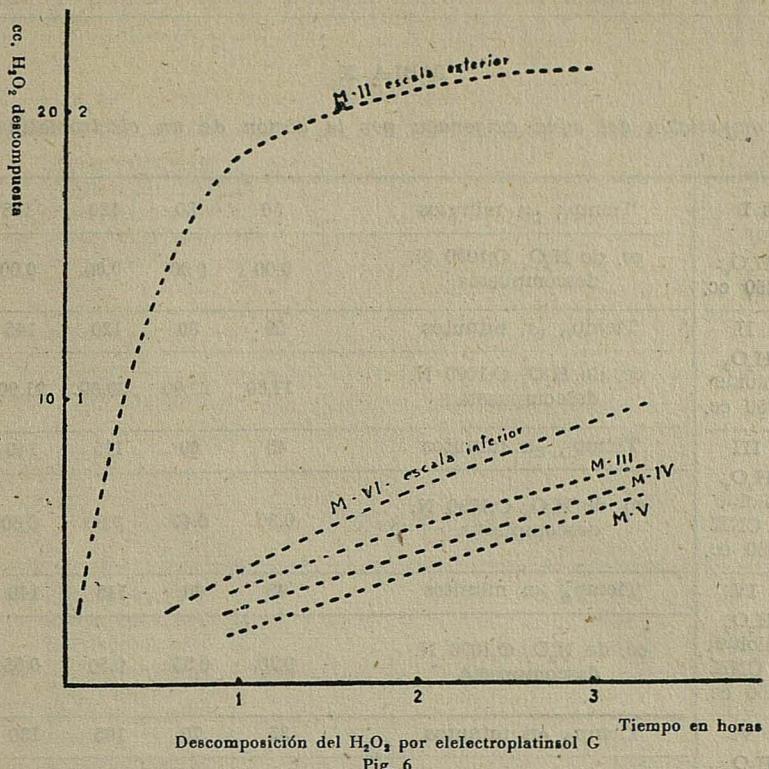
Fig. 5

TABLA IX

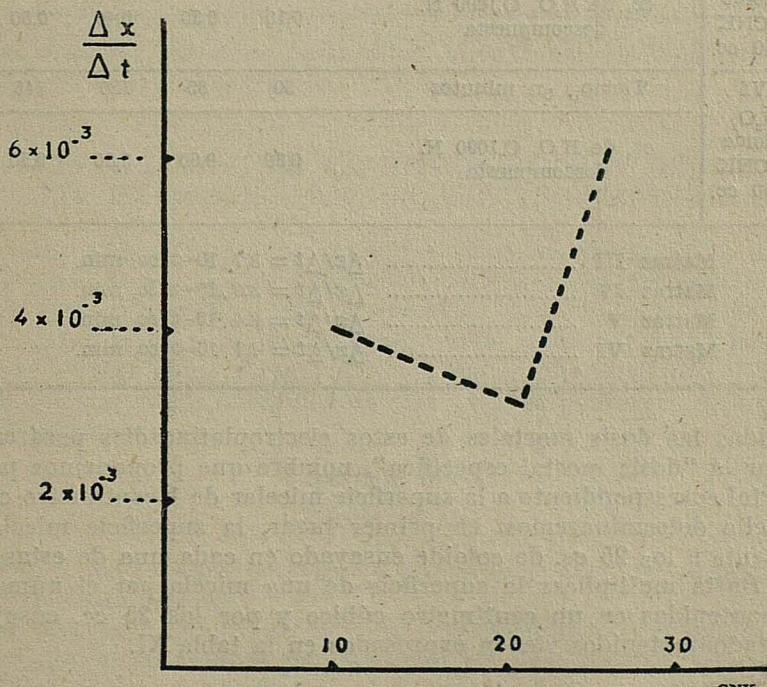
Descomposición del agua oxigenada por la acción de un electroplatinsol

Matraz I (testigo) 200 cc. H_2O_2 diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	65	155	290	350
	cc. de H_2O_2 0,1090 N. descompuesta	0,00	0,00	0,00	0,00
Matraz II 200 cc. H_2O_2 25 cc. coloide diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	65	155	290	350
	cc. de H_2O_2 0,1090 N. descompuesta	13,00	18,40	20,10	20,30
Matraz III 200 cc. H_2O_2 25 cc. coloide 3,83 mgs. CNK diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	65	150	285	350
	cc. de H_2O_2 0,1090 N. descompuesta	0,30	0,90	3,20	4,10
Matraz IV 200 cc. H_2O_2 25 cc. coloide 11,4 mgs. CNK diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	60	145	275	335
	cc. de H_2O_2 0,1090 N. descompuesta	0,20	0,50	0,85	1,00
Matraz V 200 cc. H_2O_2 25 cc. coloide 19,1 mgs. CNK diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	55	145	275	335
	cc. de H_2O_2 0,1090 N. descompuesta	0,15	0,45	0,75	0,80
Matraz VI 200 cc. H_2O_2 25 cc. coloide 26,8 mgs. CNK diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	60	145	285	350
	cc. de H_2O_2 0,1090 N. descompuesta	0,30	0,60	0,90	1,15
Matraz III	$\Delta x/\Delta t = 12 \cdot 10^{-3}$ cc. min.				
Matraz IV	$\Delta x/\Delta t = 3 \cdot 10^{-3}$ cc. min.				
Matraz V	$\Delta x/\Delta t = 2,3 \cdot 10^{-3}$ cc. min.				
Matraz VI	$\Delta x/\Delta t = 3,2 \cdot 10^{-3}$ cc. min.				

La tabla X nos indica la experiencia hecha con el electroplatinsol G, preparado con una intensidad de 4 amperios. Las figuras 6 y 7 muestran la marcha de la reacción.



Descomposición del H_2O_2 por electroplatinol G
Fig. 6



Dosis mortal del electroplatinol G
Fig. 7

TABLA X

Descomposición del agua oxigenada por la acción de un electroplatinosol

Matraz I (testigo) 200 cc. H ₂ O ₂ diluir a 250 cc.	Tiempo ₀ en minutos	50	80	120	145	190
	cc. de H ₂ O ₂ O,1090 N. descompuesta	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Matraz II 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide diluir a 250 cc.	Tiempo ₀ en minutos	50	80	120	145	190
	cc. de H ₂ O ₂ O,1090 N. descompuesta	17,60	20,00	20,80	21,00	21,20
Matraz III 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide 15,3 mgs. CNK diluir a 250 cc.	Tiempo ₀ en minutos	45	80	115	140	185
	cc. de H ₂ O ₂ O,1090 N. descompuesta	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70
Matraz IV 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide 19,1 mgs. CNK diluir a 250 cc.	Tiempo ₀ en minutos	45	80	115	140	190
	cc. de H ₂ O ₂ O,1090 N. descompuesta	0,20	0,35	0,50	0,55	0,70
Matraz V 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide 21,0 mgs. CNK diluir a 250 cc.	Tiempo ₀ en minutos	35	70	105	130	175
	cc. de H ₂ O ₂ O,1090 N. descompuesta	0,10	0,30	0,40	0,50	0,60
Matraz VI 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide 22,9 mgs. CNK diluir a 250 cc.	Tiempo ₀ en minutos	50	85	120	145	190
	cc. de H ₂ O ₂ O,1090 N. descompuesta	0,30	0,50	0,60	0,70	0,90

$$\text{Matraz III} \dots \Delta x/\Delta t = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ cc. min.}$$

$$\text{Matraz IV} \dots \Delta x/\Delta t = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ cc. min.}$$

$$\text{Matraz V} \dots \Delta x/\Delta t = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ cc. min.}$$

$$\text{Matraz VI} \dots \Delta x/\Delta t = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ cc. min.}$$

Conocidas las dosis mortales de estos electroplatinosoles pasaremos a determinar la "dosis mortal específica", nombre que proponemos para la dosis mortal correspondiente a la superficie micelar de 1 centímetro cúbico.

Para ello determinaremos, en primer lugar, la superficie micelar correspondiente a los 25 cc. de coloide ensayado en cada una de estas experiencias: Basta multiplicar la superficie de una micela por el número de micelas contenidas en un centímetro cúbico y por los 25 cc. ensayados. Los resultados obtenidos vienen expresados en la tabla XI.

INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE MICELAR DE LA CATALISIS

TABLA XI

Electroplatinsol	<i>A</i>	17,8	cm ²
Electroplatinsol	<i>B</i>	18,7	"
Electroplatinsol	<i>C</i>	17,4	"
Electroplatinsol	<i>D</i>	17,1	"
Electroplatinsol	<i>E</i>	27,3	"
Electroplatinsol	<i>F</i>	31,2	"
Electroplatinsol	<i>G</i>	31,57	"
Electroplatinsol	<i>H</i>	32,5	"

Por último, dividiendo las dosis mortales encontradas por las superficies micelares, se obtendrán las "dosis mortales específicas" que pueden verse en la tabla XII.

TABLA XII

Electroplatinsol	<i>A</i>	0,64	mgs. cm ²
Electroplatinsol	<i>B</i>	0,61	" "
Electroplatinsol	<i>C</i>	0,65	" "
Electroplatinsol	<i>D</i>	0,65	" "
Electroplatinsol	<i>E</i>	0,69	" "
Electroplatinsol	<i>F</i>	0,61	" "
Electroplatinsol	<i>G</i>	0,66	" "
Electroplatinsol	<i>H</i>	0,64	" "

Estos números son del mismo orden, si se tienen en cuenta los errores cometidos en la experimentación.

INFLUENCIA DEL IODO EN LA DESCOMPOSICION DEL PEROXIDO
DE HIDROGENO POR UN ELECTROPLATINSOL

En vista de los resultados obtenidos al relacionar la dosis mortal de cianuro potásico en la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno por electroplatinsoles, con la superficie micelar de éstos, hemos procedido a estudiar esta misma descomposición y sus alteraciones posibles, cuando se emplea como veneno del catalizador una sustancia distinta: el iodo; de los resultados obtenidos en este estudio, podremos deducir si esa relación constante:

$$\frac{\text{superficie micelar}}{\text{dosis mortal}}$$

es específica del cianuro potásico, o por el contrario, la presentan otros venenos del catalizador.

Para ello preparamos otros ocho electroplatinsoles, empleando, del mismo modo, el aparato de pulverización eléctrica del Dr. Llanas. Desig-

namos con las letras A, B y C, los coloides preparados con 2 amperios y 110 voltios como factores de corriente; con las letras D, E y F los coloides preparados con 3 amperios y 110 voltios, y con las G y H cuando fueron obtenidos con 4 amperios y 110 voltios.

A continuación, hemos determinado los radios micelares operando según el método de Zsigmondy; los resultados obtenidos vienen expresados en la tabla XIII.

TABLA XIII

Electroplatinol	Valores de las medias aritméticas						Media total o número de micelas en 308,256 μ^3
A (2 amp.)	0,50	0,65	0,60	0,55	0,60	0,60	0,583
B (2 amp.)	0,60	0,65	0,60	0,55	0,65	0,65	0,617
C (2 amp.)	0,65	0,70	0,65	0,55	0,70	0,50	0,611
	0,80	0,55					
D (3 amp.)	0,50	0,60	0,55	0,55	0,60		0,560
E (3 amp.)	0,65	0,70	0,65	0,65	0,65		0,660
F (3 amp.)	0,55	0,50	0,50	0,50	0,45		0,500
G (4 amp.)	0,60	0,60	0,50	0,60	0,65		0,590
H (4 amp.)	0,50	0,65	0,55	0,60	0,70	0,60	0,600

Aun cuando en algunos casos, como en el coloide C, hemos contado las micelas, un mayor número de veces los resultados finales de la experiencia salen también concordantes; por este motivo, recomendamos hacer seis lecturas en la determinación del número de micelas, con lo cual se compensan los errores posibles.

En la tabla XIV vienen dados los valores de P , de n y de d , encontrados experimentalmente en estos ocho hidrosoles:

TABLA XIV

Electroplatinol	Valores de P	Valores de n	Valores de d
A	17 . 10 grs. cc.	1891×10^6	21,45
B	16 . 10 "	2001×10^6	21,45
C	27 . 10 "	1892×10^6	21,45
D	27 . 10 "	1794×10^6	21,45
E	34 . 10 "	2141×10^6	21,45
F	25 . 10 "	1622×10^6	21,45
G	38 . 10 "	1914×10^6	21,45
H	40 . 10 "	1946×10^6	21,45

Aplicando los valores de este cuadro a la fórmula:

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

INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE MICELAR DE LA CATALISIS

que nos determina el radio micelar en función de P , n y d , resultan para los radios micelares de estos ocho coloides los valores indicados en la tabla XV.

TABLA XV

Electroplatínsol	Radio micelar
A	74,8 milimicras
B	71,9 "
C	85,9 "
D	88,7 "
E	90,4 "
F	90,1 "
G	97,7 "
H	98,5 "

Por último, la superficie de una micela será, para cada uno de estos hidrosoles (aplicando la fórmula $S = 6 l^2$). Ver tabla XVI.

TABLA XVI

Electroplatínsol	Superficie micelar
A	33603 milimicras ^a
B	31017 "
C	44272 "
D	47206 "
E	49032 "
F	48708 "
G	57272 "
H	58213 "

Determinación de la dosis mortal. — Para ello preparamos las siguientes disoluciones:

- 1.^o Una disolución aproximadamente 0,1 N. de peróxido de hidrógeno.
- 2.^o Una disolución aproximadamente 0,1 N. de permanganato potásico.
- 3.^o Una disolución de iodo que contiene 1,279 mgs. de iodo por centímetro cúbico.

Los factores de estas disoluciones se determinaron empleando los métodos corrientes.

Como sospechamos que el iodo descompone por sí solo al peróxido de hidrógeno, hicimos previamente una prueba en blanco preparando 6 matrazes Jena de 300 cc. que llenamos de la siguiente forma:

Matraz I (testigo). — En él pusimos 200 cc. de peróxido de hidrógeno 0,1 N., previamente diluidos hasta 250 cc. en un matraz aforado.

Matraz II. — Se pusieron en él 200 cc. de agua oxigenada 0,1 N. a los

que se había añadido un cc. de la solución de iodo antes indicada y se había diluido hasta 250 cc. en el mismo matraz aforado que en el caso anterior.

Matraz III.— Pusimos en él 200 cc. de H_2O_2 0,1 N. a los que se añadieron 1,5 cc. de la solución de iodo, diluyendo a continuación hasta 250 cc., lo mismo que antes.

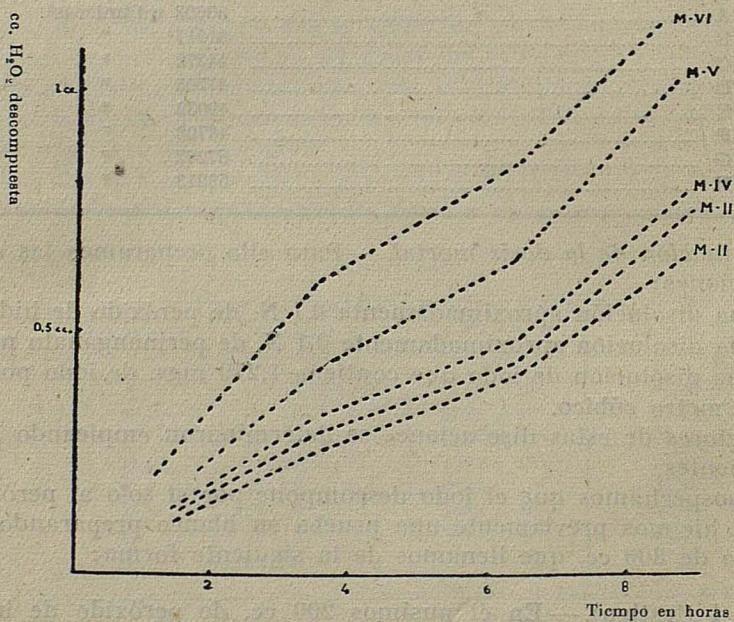
Matraz IV.— Se puso en él 200 cc. de H_2O_2 0,1 N., 2 cc. de la solución de iodo, diluido todo hasta 250 cc., lo mismo que antes.

Matraz V.— Colocamos 200 cc. de H_2O_2 0,1 N., 2,5 cc. de la solución de iodo, diluido todo hasta 250 cc.

Matraz VI.— Pusimos 200 cc. de H_2O_2 0,1 N., 3 cc. de la solución de iodo, diluido todo hasta 250 cc.

Estos seis matraces fueron colocados en una estufa a la temperatura constante de 30°, después valoramos de tiempo en tiempo el peróxido de hidrógeno de cada uno de ellos, con el fin de estudiar su descomposición por la acción del iodo. Los resultados obtenidos vienen en la tabla XVII.

La figura 8 nos indica gráficamente la marcha de la experiencia.



Descomposición de H_2O_2 por la acción del iodo

Fig. 8

TABLA XVII

Descomposición del H_2O_2 por la acción del iodo

Matraz I (testigo)	Tiempo en minutos	70	220	380	520
	cc. de H_2O_2 O,1152 N. descompuesta	0,00	0,00	0,00	0,00
Matraz II Contiene 1,279 mgs. de iodo	Tiempo en minutos	70	220	380	520
	cc. de H_2O_2 O,1152 N. descompuesta	0,00	0,25	0,43	0,65
Matraz III Contiene 1,918 mgs. de iodo	Tiempo en minutos	80	220	380	520
	cc. de H_2O_2 O,1152 N. descompuesta	0,00	0,30	0,45	0,75
Matraz IV Contiene 2,558 mgs. de iodo	Tiempo en minutos	80	220	385	525
	cc. de H_2O_2 O,1152 N. descompuesta	0,00	0,32	0,47	0,77
Matraz V Contiene 3,199 mgs. de iodo	Tiempo en minutos	80	220	380	520
	cc. de H_2O_2 O,1152 N. descompuesta	0,00	0,42	0,65	1,05
Matraz VI Contiene 3,837 mgs. de iodo	Tiempo en minutos	80	220	380	520
	cc. de H_2O_2 O,1152 N. descompuesta	0,00	0,60	0,85	1,15

Mediante esta experiencia, hemos podido comprobar que la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno aumenta al añadirle cantidades crecientes de iodo; no hemos creído necesario prolongar el experimento más de ocho o nueve horas, pues ya habíamos comprobado, en el estudio de esta misma descomposición con cianuro potásico, que la solución testigo permanece prácticamente inalterable al cabo de 65 horas.

A continuación, pasamos a estudiar la acción tóxica del iodo sobre los distintos electroplatinsoles que habíamos ya preparado. Para determinar las dosis mortales correspondientes, creemos indispensable que se debe operar siempre en las mismas condiciones. Se hizo, pues, una experiencia análoga para hallar la dosis mortal en los ocho electropatinsoles. Describiremos las manipulaciones efectuadas con el coloide C. Se prepararon seis matraces Jena de 250 cc. de la siguiente forma:

Matraz I (testigo). — En él pusimos 200 cc. de peróxido de hidrógeno 0,1 N., previamente diluidos hasta 250 cc. en un matraz aforado.

Matraz II. — Se pusieron en él 200 cc. de H_2O_2 0,1 N., a los que se aña-

dieron 25 cc. del coloide C y diluimos hasta 250 cc. en el mismo matraz aforado que en el caso anterior.

Matraz III.—En este mismo matraz aforado, ponemos 25 cc. del coloide C, y con una pipeta graduada en décimas de centímetro cúbico añadimos 1,2 cc. de la solución de iodo, antes indicada; a continuación 200 centímetros cúbicos de H_2O_2 0,1 N., y después completamos el volumen hasta 250 cc. con agua destilada. Operando así, se consigue que todas las experiencias hechas se verifiquen en las mismas condiciones.

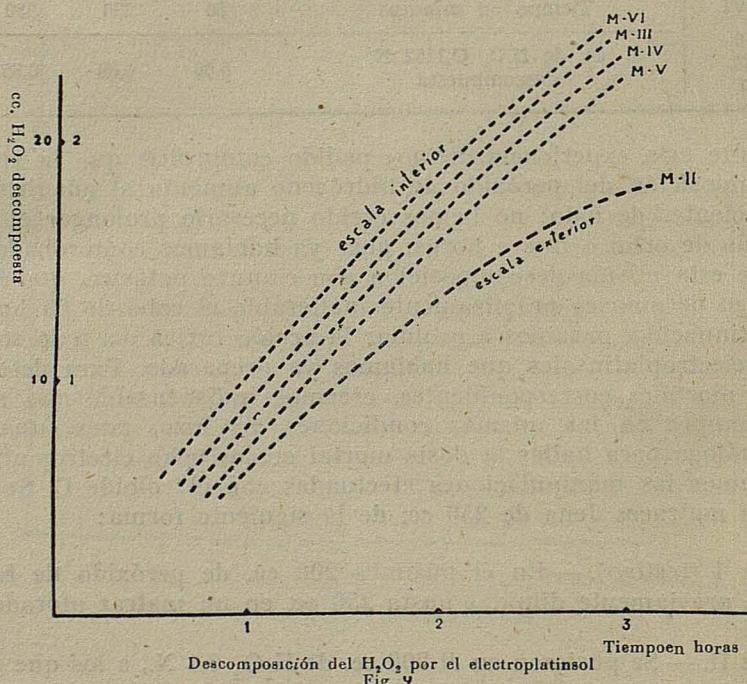
Matraz IV.—Se puso en él (en este orden) 25 cc. de coloide, 1,4 cc. de la solución de iodo, 200 cc. de H_2O_2 0,1 N. y se completó hasta 250 cc. con agua destilada.

Matraz V.—Echamos 25 cc. de coloide, 1,6 cc. de solución de iodo, 200 cc. de H_2O_2 0,1 N. y completamos hasta 250 cc. con agua destilada.

Matraz VI.—Llenamos el matraz con 25 cc. de coloide, 1,8 cc. de solución de iodo, 200 cc. de H_2O_2 0,1 N. y complefamos con agua destilada hasta 250 cc.

Todos estos matraces fueron puestos en una estufa a temperatura constante de 30°, y fuimos valorando de tiempo en tiempo el H_2O_2 de cada uno de ellos, con la solución de permanganato potásico; de esta manera, el matraz en que la descomposición se verifique más lentamente le corresponderá la dosis mortal.

La tabla XVIII da cuenta de los resultados obtenidos. La figura 9 indica gráficamente la marcha de la reacción.



Descomposición del H_2O_2 por el electroplatínsol
Fig. 9

INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE MICELAR DE LA CATALISIS

TABLA XVIII

Descomposición del H₂O₂ por la acción de un electroplatinisol

Matraz I (testigo)	Tiempo en minutos	55	95	130	185
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1053 N. descompuesta	0,00	0,00	0,00	0,00
Matraz II 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	55	95	130	185
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1053 N. descompuesta	5,68	10,80	13,05	17,85
Matraz III 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide 1,54 mgs. iodo diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	45	90	120	170
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1053 N. descompuesta	0,70	1,40	1,90	2,32
Matraz IV 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide 1,79 mgs. iodo diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	45	95	125	170
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1053 N. descompuesta	0,65	1,38	1,80	2,28
Matraz V 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide 2,05 mgs. iodo diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	45	95	125	170
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1053 N. descompuesta	0,52	1,28	1,70	2,15
Matraz VI 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. coloide 2,30 mgs. iodo diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	40	90	120	165
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1053 N. descompuesta	0,68	1,40	1,90	2,35

Calculamos, a continuación, las relaciones $\Delta x/\Delta t$; donde Δx es el número de centímetros cúbicos de peróxido de hidrógeno descompuesto, y Δt el tiempo transcurrido en minutos. Resultados en la tabla XIX.

TABLA XIX

Matraz II	$\Delta x/\Delta t = 95 \cdot 10^{-3}$ cc. min.
Matraz III 1,54 mgs. iodo	$\Delta x/\Delta t = 13,6 \cdot 10^{-3}$ cc. min.
Matraz IV 1,79 mgs. iodo	$\Delta x/\Delta t = 13,4 \cdot 10^{-3}$ cc. min.
Matraz V 2,05 mgs. iodo	$\Delta x/\Delta t = 12,6 \cdot 10^{-3}$ cc. min.
Matraz VI 2,30 mgs. iodo	$\Delta x/\Delta t = 14,2 \cdot 10^{-3}$ cc. min.

Representando gráficamente estos resultados en la figura 10, se puede apreciar fácilmente que la menor velocidad de descomposición corresponde

al matraz V con 2,05 mgs. de iodo; por consiguiente, tomaremos esta cantidad como dosis mortal para estos 25 cc. del coloide C.

Con los demás electroplatinsoles, se hicieron experiencias análogas, con objeto de determinar su dosis mortal en iodo; estos resultados vienen reseñados en la tabla XX.

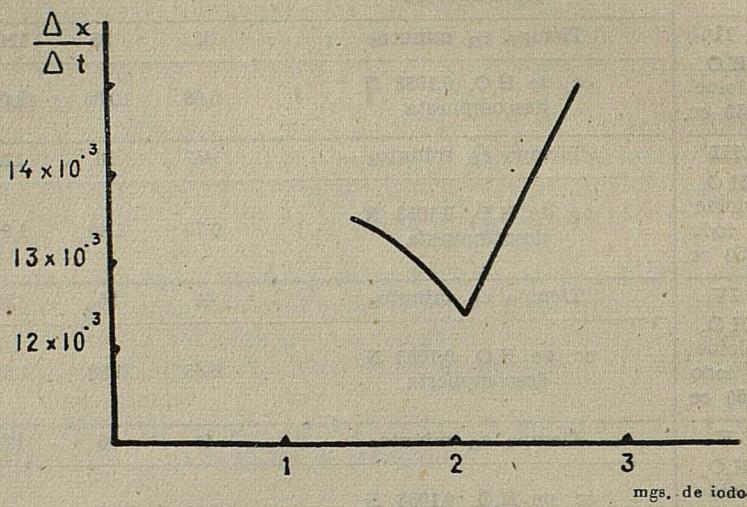


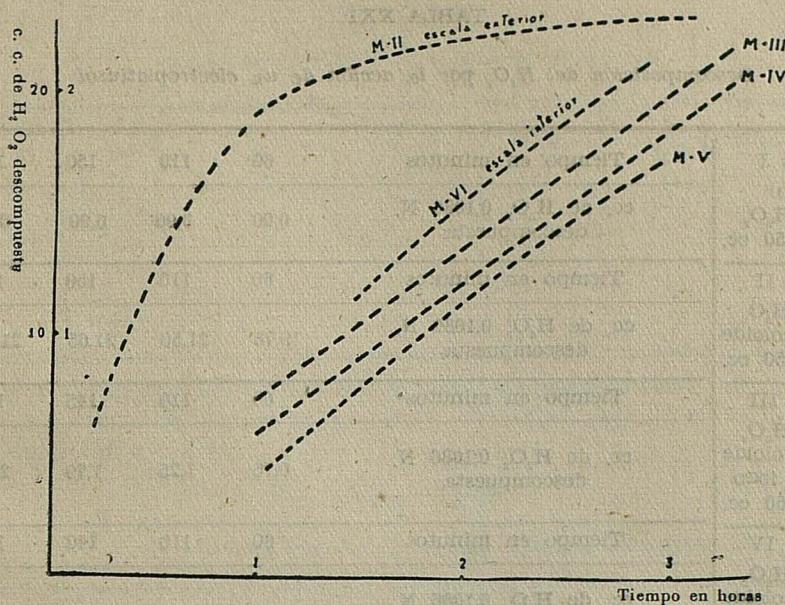
Fig. 10

TABLA XX

Electroplatinisol	Dosis mortal en mgs. de iodo
A	1,41
B	1,41
C	2,05
D	2,05
E	2,43
F	1,92
G	2,56
H	2,56

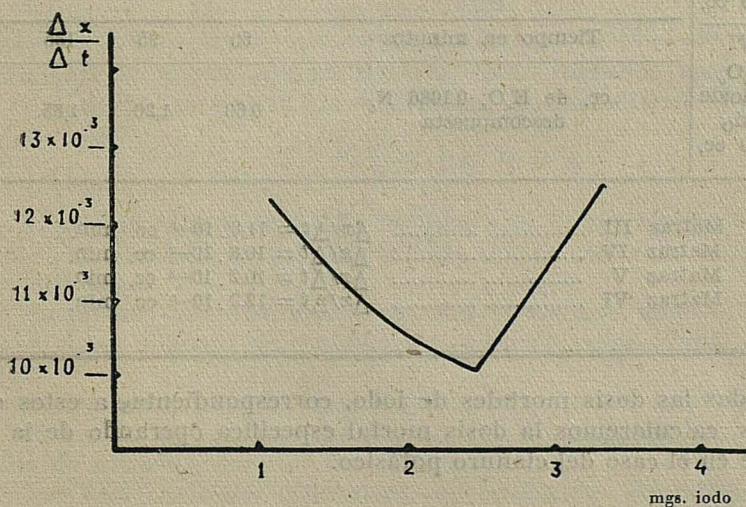
Creemos oportuno publicar también la tabla XXI con los resultados de la experiencia realizada con el electroplatinisol H; las figuras 11 y 12 representan gráficamente este estudio.

INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE MICELAR DE LA CATALISIS



Descomposici6n del H_2O_2 por electroplatinsol H

Fig. 11



Dosis mortal del electroplatinsol

Fig. 12

TABLA XXI

Descomposición del H₂O₂ por la acción de un electroplatinisol

Matraz I (testigo) 200 cc. H ₂ O ₂ diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	60	110	150	190
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1086 N. descompuesta	0,00	0,00	0,00	0,00
Matraz II 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. de coloide diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	60	110	150	190
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1086 N. descompuesta	19,78	21,50	21,65	21,80
Matraz III 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. de coloide 1,28 mgs. iodo diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	60	110	145	185
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1086 N. descompuesta	0,75	1,25	1,70	2,20
Matraz IV 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. de coloide 1,92 mgs. iodo diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	60	110	140	180
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1086 N. descompuesta	0,60	1,10	1,48	1,95
Matraz V 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. de coloide 2,56 mgs. iodo diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	60	100	135	175
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1086 N. descompuesta	0,48	1,00	1,40	1,80
Matraz VI 200 cc. H ₂ O ₂ 25 cc. de coloide 3,20 cc. iodo diluir a 250 cc.	Tiempo en minutos	60	95	135	175
	cc. de H ₂ O ₂ 0,1086 N. descompuesta	0,60	1,20	1,65	2,15

$$\begin{aligned}
 \text{Matraz III} & \dots \Delta x / \Delta t = 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ cc. min.} \\
 \text{Matraz IV} & \dots \Delta x / \Delta t = 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ cc. min.} \\
 \text{Matraz V} & \dots \Delta x / \Delta t = 10,2 \cdot 10^{-3} \text{ cc. min.} \\
 \text{Matraz VI} & \dots \Delta x / \Delta t = 12,2 \cdot 10^{-3} \text{ cc. min.}
 \end{aligned}$$

Conocidas las dosis mortales de iodo, correspondientes a estos electroplatinsoles, calcularemos la dosis mortal específica operando de la misma forma que en el caso del cianuro potásico.

INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE MICELAR DE LA CATALISIS

TABLA XXII

Superficie micelar de los coloides ensayados

A	15,72	centímetros cuadrados
B	15,51	" "
C	21,93	" "
D	21,17	" "
E	25,76	" "
F	19,75	" "
G	27,30	" "
H	27,32	" "

Por último, dividiendo las dosis mortales encontradas por las superficies micelares, se obtienen las dosis mortales específicas, que pueden verse en la tabla XXIII.

TABLA XXIII

Dosis mortales específicas de los coloides ensayados

A	0,090	mgs. centímetro cuadrado
B	0,091	" "
C	0,093	" "
D	0,096	" "
E	0,094	" "
F	0,097	" "
G	0,094	" "
H	0,093	" "

Fácilmente se puede comprobar que estos números son del mismo orden, si se tienen en cuenta los errores de experimentación cometidos.

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

1.^a Se comprueba de un modo indudable la influencia de la superficie micelar en la catálisis de descomposición del peróxido de hidrógeno por electroplatinsoles.

2.^a Sustancias tan distintas como son el cianuro potásico y el iodo, al actuar como venenos del catalizador, parecen comportarse de manera análoga.

3.^a Proponemos designar con el nombre de "Dosis mortal específica" a la cantidad de miligramos de veneno que corresponde por centímetro cuadrado de superficie micelar del coloide.

4.^a Las dosis mortales específicas son cantidades del mismo orden en los dos venenos estudiados. Suponemos que también se cumplirá esto en todas las sustancias que actúen como venenos del catalizador, cosa que comprobaremos en trabajos ulteriores.

XXXVII

BIBLIOGRAFÍA

- B I B L I O G R A F I A
- (1) ROCASOLANO.—*Fermentos metálicos.*—An. Fís. y Quím. Marzo-abril, 1940.
 - (2) ROCASOLANO.—*Los venenos de los catalizadores.*—Trabajos del Laboratorio Inv. Bioquím. Curso 1920-21. Vol. I, pág. 27.
 - (3) J. LLANAS.—Trabajos del Lab. Inv. Bioquím. Curso 1920-21. Vol. I, pág. 182.
 - (4) E. GÁLVEZ.—*Kolloid-Zeitschrift.* 102, 3, 1943, pág. 268.
 - (5) TREADWELL.—*Química Analítica* — II, pág. 654.

Trabajo efectuado en el Laboratorio de Coloidequímica perteneciente al

Instituto Alonso Barba del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Sección de la Universidad de Zaragoza.

La recuperación de los catalizadores de hidrogenación de grasas

por PASCUAL LAHUERTA y GODOFREDO SANCHEZ MARCO

PRIMERA COMUNICACIÓN.— NUEVO MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN Ni METAL, MATERIAS GRASAS Y PRODUCTOS EXTRAÑOS.

La circunstancia de habernos ocupado antes de ahora en el estudio experimental de diferentes tipos de catalizadores de níquel con destino a la hidrogenación de productos grasos ("Combustibles" núm. 40, 1947), enfocó nuestro interés al problema de la recuperación de los mismos una vez perdida su actividad para el trabajo a que son destinados.

Tanto la reactivación como el beneficio de los materiales de valor comercial de que están compuestos estos catalizadores, es cuestión que ha ocupado la atención de los técnicos casi con la misma antigüedad que su empleo mismo.

Resumiéndonos al caso que más nos interesa, el níquel es en éstos el producto que es del máximo interés recuperar por nuestra situación económica como importadores. Por otro lado, la grasa hidrogenada, en cuyo seno se halla ocluido el metal pulverulento, representa un valor nada despreciable que puede elevarse hasta el 50 % y aun más del peso total del citado catalizador.

Las distintas técnicas apuntadas para la resolución de este problema, difieren esencialmente muy poco entre sí. El método más sencillo imaginable para recuperar la materia grasa y efectuar una regeneración del catalizador agotado consiste en lo siguiente: La masa catalítica debe ser privada de la porción de grasa hidrogenada que contiene, por extracción con un disolvente, y una vez privada de ella, someterla a un calentamiento en corriente de hidrógeno en cuya operación experimenta una nueva reducción.

Indudable que resulta por este camino un cierto mejoramiento, no siempre el suficiente, para una total recuperación de la actividad perdida. La cuestión es la siguiente: Grasas y aceites no son en sentido químico especies definidas. Consisten no sólo en una mezcla de los glicéridos de los diferentes ácidos grasos, se hallan acompañados de cantidades más o menos grandes de albuminoides, materias colorantes y restos orgánicos referentes

a las materias primas de los que fueron extraídos. Aun por medio de una refinación cuidadosa no pueden ser eliminados totalmente de los mismos.

Los catalizadores en la práctica son, sin excepción, de constitución porosa. A lo largo del proceso de hidrogenación, las materias extrañas a que antes nos referimos, se acumulan sobre la superficie del metal determinando un embozo de esas rugosidades.

Dichas materias extrañas son verdaderos venenos del catalizador, obstruyendo su porosidad a la que en mucha parte se debe la capacidad de transportadores de hidrógeno. Mientras que estas materias extrañas son solubles en el aceite, por tratamiento con los disolventes (bencina, benzol, tetracloruro de carbono, etc.) no pueden ser eliminadas de la superficie del metal dada su insolubilidad en el mismo, permaneciendo por tanto en la superficie del catalizador ya privado de grasa por extracción.

Estas materias extrañas adheridas al catalizador agotado, deben ser eliminadas por uno u otro medio antes de la reducción posterior del mismo.

Al mayor ingenio puesto en juego para realizar esta eliminación, está vinculado el valor de las numerosas patentes que en torno a esta cuestión se han suscitado en los distintos países.

Quien primeramente expuso un punto de vista viable para dicho fin, fué la Jurgens Vereenigte Fabrieken, Oss (Holanda), en su patente alemana (D. R. P. Solictd. 13908) que dice así: Procedimiento para llevar los catalizadores agotados a su forma activa por combustión de las materias orgánicas sobre ellos depositadas, mediante cuidadoso calentamiento en corriente de aire.

Según una patente adicional de la misma casa, sería de interés el tratar el catalizador anteriormente calentado en corriente de aire, por medio de un ácido o mezcla de ellos y el metal solubilizado por este tratamiento, precipitarlo mediante álcali, sin separación previa de su soporte primitivo, filtrando, lavando y calentando en corriente de hidrógeno en un horno de reducción.

Se comprende, sin embargo, que para la eliminación de las substancias orgánicas, es inevitable alcanzar en cierto modo temperaturas bastante elevadas. En consecuencia puede tener lugar una sinterización del metal y, por lo tanto, una notable pérdida de superficie. Por otra parte, es indudable que el catalizador sometido a la manipulación reseñada en la patente descrita, debe contener, además de óxido de níquel, otras combinaciones de dicho metal como sulfato, que podría haber sido generado a través del sulfuro primitivo y el tratamiento oxidante.

Para obtener, pues, un catalizador exento de objeciones deberíía tenerse en cuenta las indicaciones contenidas en dicha parte adicional referente al tratamiento ácido y nueva precipitación.

Schlinck (D. R. P. núm. 324580 y D. R. P. annm. 50199) procedía a la oxidación de la materia orgánica, de manera que la temperatura en ningún caso se elevará por encima de los 600°C.

Análogamente de acuerdo con otra patente alemana del mismo autor (D. R. P. núm. 314685) los componentes orgánicos del catalizador pueden ser eliminados efectuando la calcinación en corrientes de hidrógeno. El procedimiento consiste esencialmente en lo que sigue: El níquel catalizador es, sin necesidad de ser privado de los últimos restos de materia grasa, puesto en cocción con una disolución alcalina diluida, librado del sulfato alcalino por lavados y desprovisto de la materia orgánica por calentamiento en corrientes de hidrógeno, con lenta elevación de temperatura (unos 150°C por hora) hasta alcanzar la temperatura final de 650°C. Un catalizador, regenerado de esta manera, no debería diferir esencialmente de un preparado a partir de los productos primarios.

Otra patente del mismo autor (D. R. P. núm. 313102) muestra ciertas analogías con la propuesta por la Jurgens. Consiste en que, después de la destrucción de la materia orgánica, es tratado con una cantidad de ácido insuficiente para la disolución total del metal y la parte de éste puesta en solución, precipitado de nuevo sobre el mismo soporte. La ventaja que este método presentaría sobre el citado en la patente de Jurgens, consistiría en el empleo de cantidades menores de ácido.

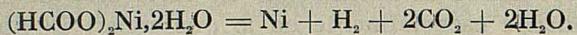
De acuerdo con el método de la Societe Industrielle de Produits Chimiques (Brit. Pat. núm. 111840), es de la mayor importancia la eliminación tan completa como sea posible de los componentes solubles de la masa catalítica, después de la destrucción de la materia orgánica por oxidación. Según esto, serían retiradas las trazas de sulfato básico, el que durante el proceso de reducción podría alcanzar hasta el grado de sulfuro cuyos efectos nocivos sobre el metal catalizador no es preciso remarcar.

Como señalábamos oportunamente, el único catalizador prácticamente introducido en nuestra nación, es el níquel obtenido por disociación térmica de su formiato. Toda la técnica referente a este catalizador se halla minuciosamente descrita en nuestro trabajo ya citado. En virtud de la primacía que se le ha otorgado, es natural que continuemos nuestro estudio de acuerdo con esta circunstancia.

Después de las directrices señaladas en el resumen de las patentes mencionadas sobre la recuperación de tales materiales, la solución sería en un caso más sencillo, resolver dicha mezcla de polvo metálico y materia grasa por medio de un disolvente adecuado. Ello nos permitiría separar, de una parte el metal y sus productos de transformación, tales como óxidos, sulfuros, productos de carburación y las materias acumuladas en el mismo, procedentes de los aceites tratados, tales como productos albuminoideos, restos de productos orgánicos, materiales empleados como soporte o coadyudantes de filtración, etc., etc., que no son solubles en los disolventes usuales para esta técnica.

Dicho método, que aplicado convenientemente podría suministrar tanto resultados analíticos como técnicos, no es sin embargo aplicable al caso de los catalizadores, agotados o no, procedentes del formiato de níquel, de-

bido al elevado grado de división que aquiere el metal al ponerse en libertad como resultado del proceso térmico reflejado en la siguiente ecuación



A ello se suma la falta de una trama sobre la que tales finas partículas se hallen adheridas, lo que determina en el caso de los catalizadores precipitados sobre soportes, un tamaño perfectamente filtrable.

Este grado de división que alcanza el tamaño coloidal, ha sido comprobado por nosotros en varias muestras de catalizadores obtenidos a partir del formiato de níquel, observando en el ultramicroscopio Zsigmondy un hidrosol del metal que resulta de lixivar con agua, centrifugar y filtrar, una porción de catalizador saponificado con hidróxido potásico en la proporción justa correspondiente al índice de saponificación de la materia grasa de que va impregnada.

Consecuencia de este comportamiento, al intentar resolver la mezcla de polvo metálico y grasa mediante un disolvente, se produce, al tiempo que la disolución de la grasa, una dispersión coloidal del metal catalizador en el seno de dicha disolución, que atraviesa sin dificultad alguna los cartuchos del extractor imposibilitando toda separación. Con objeto de comprobar si tal paso de metal coloidal tenía un cierto límite a partir del cual la mezcla pudiera resolverse normalmente, se dispuso la extracción de cincuenta gramos de catalizador con éter de petróleo en un cartucho cerrado. Al cabo de ciento quince pasadas del disolvente, durante las cuales se obtuvo un extracto totalmente negro a consecuencia de la contaminación del níquel coloidal, el contenido inicial se había reducido justamente a la mitad y su aspecto era en todo idéntico al producto antes de someterlo a la extracción.

Con este comportamiento, el catalizador que desde nuestro punto de vista más nos interesa recuperar y del que existe una importante suma de toneladas disperso en las distintas fábricas, no puede ser beneficiado por el método más racional y sencillo, la extracción.

Por otra parte tampoco contamos con un método analítico adecuado que nos permita conocer exactamente el tenor metálico y el contenido en grasa, productos ambos que deben ser objeto de recuperación completa en todo catalizador agotado.

Es cierto que el contenido en níquel metálico puede realizarse en las cenizas de calcinación de una porción de catalizador, operación que según experiencia propia no tiene nada de cómoda. Procediendo de esta forma, tendríamos una estimación exacta del níquel pero no así de la grasa hidrogenada que debería apreciarse en función de la pérdida de peso. Un método semejante nos daría tan solo resultados aproximados ya que sería determinado como grasa el total de las materias extrañas, como albuminoides, materias colorantes y residuos orgánicos acumulados en el catalizador agotado.

Esto, por lo que respecta a un producto de misma factoría donde ha de llevarse a efecto la recuperación, tendría un cierto valor de orientación, pero no así para el caso de catalizadores que tengan otra procedencia, ya que la incorporación de cualquier materia orgánica, como grasas de desecho, etc., serían estimadas por este método como productos saponificables. Además, es comprensible que tratando con álcali un catalizador, puedan ser incluidas cantidades importantes de agua sin que su aspecto exterior difiera en nada de un catalizador normal. Por todo lo dicho, es indudable que cualquier intento encaminado a estimar el contenido útil de un producto semejante, tiene que estar por completo libre de estas objeciones.

A fin de continuar atacando el problema por el camino más sencillo, se intentó efectuar la determinación de níquel y grasa, por tratamiento del catalizador directamente con un ácido mineral. Los ensayos realizados en este sentido, nos han demostrado que el método es tan poco práctico, que al cabo de cuatro horas de tratamiento con clorhídrico 3/n, hubo que abandonar el ensayo por no haberse obtenido más que una disolución parcial, a pesar de la agitación constante en el recipiente de ataque.

El método anteriormente desecharido por nosotros, corresponde a una norma generalmente admitida para la determinación del níquel en grasas hidrogenadas. La razón de los resultados negativos encontrados no deben sorprender a nadie si se tiene en cuenta el estado químico esencialmente distinto correspondiente al níquel en uno y otro caso.

La presencia del metal catalizador en grasas hidrogenadas no corresponde, o no debe corresponder, a partículas de níquel metálico que hayan escapado a la filtración, sino por el contrario a la presencia de jabones de níquel que por ser liposolubles no hay manera de eliminarlos por métodos de filtración, al menos tal como se realiza normalmente en estos procesos.

Los autores han tenido la oportunidad de emitir un informe a una fábrica de endurecimiento de aceites, respecto de unas partidas de grasa hidrogenada de color francamente verde. Dicha tonalidad era debida a la presencia de cantidades importantes de jabones de níquel disueltos en la grasa, cuyo desgajamiento por clorhídrico 1/n, se consigue sin ninguna dificultad a los cinco minutos de ebullición del ácido diluido en presencia de la grasa fundida.

Visto donde radicaba la dificultad esencial para efectuar un ataque ácido del catalizador agotado, determinamos realizar dicho ataque en presencia de un disolvente mutuo para la grasa y el ácido.

Después de realizar determinados ensayos, convinimos en utilizar como disolvente el alcohol etílico. Empleando como ácido de ataque una corriente de gas clorhídrico seco, se pretendía obtener, al tiempo que el paso de la grasa a ester etílico, el ataque completo del metal siempre que el paso de la corriente de gas fuera suficiente.

Los ensayos se realizaron sobre varias muestras, procedentes de diver-

sas fábricas. Elegiremos los resultados correspondientes a dos títulos de níquel más distantes.

Muestra núm. 1:

Residuo de calcinación 51 %

Ni... 19 % determinado por ataque con agua regia y precipitación a la forma de glioxima. Después del ataque, queda un residuo blanco abundante de kieselgur.

Aplicando el método proyectado, se efectuó una esterificación con alcohol etílico y paso de corriente de gas ClH. El níquel obtenido de acuerdo con la técnica que se indicará en la parte experimental, alcanzó el 99,6 % del total determinado por ataque de las cenizas.

La cantidad de grasa alcanzaba el 47 % del total, (como ester etílico) que multiplicado por el coeficiente de conversión 0,95 resulta ser 44,6 % expresado en glicérida.

El residuo de la determinación del níquel y de la extracción de la grasa, polvo blanco grisáceo cuando ha sido privado del kieselgur por levigación, desprende por calcinación gases con el olor característico de las proteínas.

Muestra núm. 2:

Residuo de incineración 36,8 % respecto del total.

Ni... 6,7 % determinado por ataque con agua regia y precipitación a la forma de glioxima. Después del ataque, queda un residuo blanco de kieselgur.

Análisis mediante esterificación con ClH gas. Contenido en níquel metal: 100 % respecto del obtenido a partir de las cenizas.

Contenido en grasa, como ester etílico: 58 % que aplicando el coeficiente de conversión 0,95, se transforma en 55,8 % de glicérido.

Por lo que antecede, se puede apreciar que disponemos de un método en el cual automáticamente quedan separadas todas las materias que pudieran dar un título en volátiles que no procedan esencialmente de la materia grasa (albuminoides, residuos vegetales pulverizados y materias afines acumulados por una u otra causa). Por otra parte, cualquier materia grasa no saponificable que haya pasado al extracto juntamente con los esterés etílicos (alquitranes, grasas minerales de desecho, etc.) puede ser acusada mediante la determinación de las constantes de los ésteres etílicos obtenidos. Y finalmente, cualquier aportación voluntaria de colofonia o materiales afines con un índice de ácido propio y que por esta razón podrían dar lugar a vacilación, pueden ser estimados de acuerdo con el criterio general establecido en la técnica analítica de materias grasas, sobre lo que nada nuevo podríamos añadir.

PARTE EXPERIMENTAL.— Para la realización del método descrito, se monta un generador de gas clorhidrico consistente en un matraz en el que

se coloca SO_3H_2 concentrado sobre el que se vierte ClH igualmente concentrado, valiéndose de un capilar que llega hasta el fondo del recipiente. El gas pasa por un frasco lavador con sulfúrico para su desecación y se conecta con el recipiente de esterificación. Este consiste en un segundo matraz provisto de refrigerante de reflujo, en cuyo extremo superior se coloca un tubo de cloruro cálcico para impedir el acceso de humedad. Se mantiene el matraz de esterificación a ebullición lenta en baño maría y se inicia el paso de gas clorhidrico a razón de unas dos burbujas por segundo.

Modo de operar: Se ponen veinticinco gramos de catalizador agotado, en el matraz de esterificación, juntamente con 100 cc. de alcohol y se pasa una corriente de gas durante una hora. El contenido del matraz, al principio de color intensamente negro, se torna después de este tratamiento en una solución verdosa fuerte, con unas partículas oscuras en suspensión y que por reposo terminan por sedimentar. Se pasa cuantitativamente el contenido de dicho matraz a través de una cartucho de extracción Soxhlet, ayudándose con unos centímetros cúbicos de alcohol de lavado. Filtra una solución verde limpida, de reacción fuertemente ácida y se prosigue la extracción con el mismo alcohol, adicionando más disolvente si es necesario. Ya a la cuarta pasada, filtra la solución incolora, pero por enfriamiento se percibe la separación de copos que denotan materia grasa, por lo que la extracción debe proseguirse hasta que no se aprecia tal separación. Terminada dicha extracción, se diluye con cuatro veces su volumen de agua y se hiere media hora. Queda así eliminado el alcohol, separándose perfectamente una capa aceitosa de color amarillo oscuro. Se decanta la solución acuosa ácida que contiene la sal de níquel y se recoge en éter de petróleo la capa de ester, se lava con agua hasta que no dé reacción ácida al tornasol y por destilación del disolvente y desecación en estufa a 90°C, se pesa y se refiere al tanto por ciento del problema ensayado.

En vista de lo lento de la separación por alcohol, pudo abreviarse notablemente esta técnica por el siguiente procedimiento. La masa esterificada se evapora a sequedad en baño maría, quedando eliminado el alcohol y la casi totalidad del ácido. La masa resultante se pasa cuantitativamente al cartucho de extracción, ayudándose, si es necesario, mediante una pequeña espátula y trocitos de papel de filtro que se vierten dentro del cartucho de extracción y se inicia ésta mediante éter de petróleo. Se obtiene de este modo una solución etérea exenta de níquel que a la tercera pasada filtra incolora, pudiéndose dar la operación por terminada. Se lava con agua dicha solución, se recupera el disolvente, se seca en la estufa, etc., obteniéndose un ester como en el método anterior.

El residuo que queda en el cartucho de extracción, tratado con agua caliente, separa la totalidad del níquel contenido en el problema.

Con objeto de evitar los lavados de la solución en éter de petróleo, que tiene como finalidad eliminar los últimos restos de ClH y la glicerina

puede seguirse una variante, consistente en lavar con agua templada la masa resultante de la evaporación del alcohol. Queda así la substancia libre de ácido y glicerina, pudiéndose efectuar la recuperación del disolvente y el secado sin necesidad de sacarlo del mismo matraz de extracción. Prescindimos de consignar los resultados obtenidos sometiendo la mezcla a esterificación en presencia de SO_4H_2 en lugar de ClH gaseoso, lo que representaría una cierta comodidad operatoria, debido a que la agresión del níquel no es cuantitativa.

Conclusiones: Se describe un método de exactitud satisfactoria para la determinación del níquel y materia grasa que por los métodos corrientes no pueden ser efectuadas en catalizadores procedentes del formiato de níquel.

Por el método indicado pueden ser acusadas las materias extrañas, tales como albuminoides, kieselgur, etc., y mediante la determinación de las constantes de los ésteres etílicos pueden acusarse la presencia en dichos catalizadores agotados de materias grasa no saponificables.

El motivo de la siguiente o siguientes comunicaciones, será el dar cuenta de nuestros trabajos sobre la solución o soluciones técnicas viables para la puesta a punto de una instalación de recuperación de grasa y níquel en los referidos catalizadores obtenidos a partir del formiato de níquel.

Laboratorio de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias, Zaragoza.

EL TESTICULO DE SALAMANDRA MACULOSA

por el P. JAIME PUJULA, S. J.

En el trabajo del becario del Conde de Cartagena (a cargo de la Real Academia de Ciencias de Madrid), titulado: "Aportación al conocimiento de la Osteogénesis en la serie de vertebrados", realizado en nuestro Instituto Biológico, se estudió también la *Salamandra maculosa*, como representante de los anfibios. Desde luego llamó la atención encontrar allí en algún hueso de alguna extremidad parte ya bien formada y parte en estado de cartílago en vías de osificación, dato quizás aprovechable para fines de Bionomía. Pero ahora nuestra intención es otra y es llamar también la atención sobre sus testículos. A los discípulos del curso de Embriología les solemos dar también por vía de ejercicio práctico este material por ser muy notable. Por cierto que en este caso se trata siempre de cortes microscópicos; mientras que en esta comunicación queremos empezar por la parte macroscópica.

En efecto, al abrir la Salamandra para obtener material del testículo no hallamos éste en forma más o menos redondeada y con superficie lisa como en la rana, sino más bien lobulado verticalmente con algún repliegue: alguna vez en el lado izquierdo tenía la forma de rosario abierto o como una cadena de eslabones (Fig. 1-B). Esta parece ser bastante general en urodelos respecto de la lobulación. Labulado halla García Banús el testículo del *Pleurodeles Waltli* (gallipato). Dos cosas debemos advertir aquí, la una es que nos ha parecido que el testículo izquierdo era algo mayor o quizás con mayor número de lóbulos que el derecho (Fig. 1-B). De esto nada dice (que recordemos) García Banús respecto del gallipato. En su descripción pocas veces distingue entre el testículo derecho y el izquierdo, sino que habla del testículo en general. La otra cosa es que este autor menciona algún segmento o parte amarilla como cuerpo graso, que también otros han visto o descrito, incluso, si mal no recordamos, en la misma Salamandra. Nosotros no hemos visto macroscópicamente ese lóbulo o esa parte amarilla que seguramente responde al cuerpo de Bidder. Decimos macroscópicamente, porque microscópicamente se ve alguna tira de tejido graso, pero tan insignificante respecto a la parte genital que no parece pueda manifestarse macroscópicamente.

Viniendo ahora al estudio microscópico, indicaremos que ya antes nos sorprendió hallar en el testículo alguna que otra célula grande, de aspecto

de folículo primitivo de los mamíferos y del hombre en términos que nos parecía un verdadero óvulo, dato que hablaría en favor de un hermafroditismo inicial como llamamos en nuestra obra de Embriología. Pero últimamente hemos visto no uno sino casi innumerables folículos que en conjunto formaban lóbulos aparte, al lado, v. g., de los campos de vesículas espermatozoidiferas (Figs. 2 y 3). El aspecto es tal que nos trajo a la memoria la figura que trae Prenant de *Bufo vulgaris*, debida a una preparación de M. Bouin. La impresión es de una glándula hermafrodita. Sin embargo, como algo parecido trae el trabajo o monografía de García Banús sobre el gallipato, nos obligó a un estudio profundo sobre el particular, cuyo resultado ha sido considerar esos folículos, no ovulares o de óvulos, aunque parezcan identificarse con ellos, sino de espermatogonios, es decir, de primeros estadios de la formación de células ontogénicas masculinas. Como es natural, las células masculinas tienen también su línea ontogénica, y su primera aparición, como elementos sexuales es en forma de células grandes, seguramente mucho mayores que en el testículo de los mamíferos y otros vertebrados. Según la descripción de García Banús en el gallipato, que es también un urodelo, estas células grandes se dividirían para originar nuevos espermatogonios como sucede en la línea de la espermatogénesis y con esto se van formando, dentro del folículo primitivo, folículos secundarios (Fig. 4) hasta que finalmente llegan los últimos elementos que ya no se dividen como espermatogonios, sino que realizando el *periodo miótico*, de cada elemento último se forman cuatro células o elementos que serán, debidamente transformados en su morfología, los espermatozoides definitivos. De manera que el folículo primitivo viene con el tiempo a convertirse en una gran vesícula llena de espermatozoides. He aquí ahora la verdadera explicación de lo que se observa en la Salamandra y es que cada vesícula en cualquier estadio evolutivo en que se la encuentre, tiene todos los elementos con el mismísimo aspecto morfológico, de manera que si pudiésemos tener seguidos armónicamente y metacrónicamente las vesículas de formación desde el principio hasta contener los espermatozoides, tendríamos en el campo microscópico una serie como cinematográfica.

Esto, por desgracia, no es fácil conseguirlo; antes bien en los cortes microscópicos se ve al lado (quizás entre dos campos de vesículas espermatozoidiferas) un campo de espermatogonios primitivos (Figs. 1 y 2). De aquí que pueda intrigar la causa de la simultaneidad de estadios tan diversos en contacto. Porque si se admite que todo depende de hormonas, llama no poco la atención que la hormona en cuestión determine aquí una cosa y al lado otra cosa, respectivamente otro estadio. Esto parece que no hereditario el carácter propio y peculiar, y la hormona no hace sino activar su potencia en el estadio, en que lo encuentra. Así y todo, es llamativo que se encuentren estadios tan distintos en contacto o casi en contacto.

En el trabajo de García Banús se estudia también la cápsula de los folículos y el conjuntivo que separa las vesículas unas de otras con sus trans-

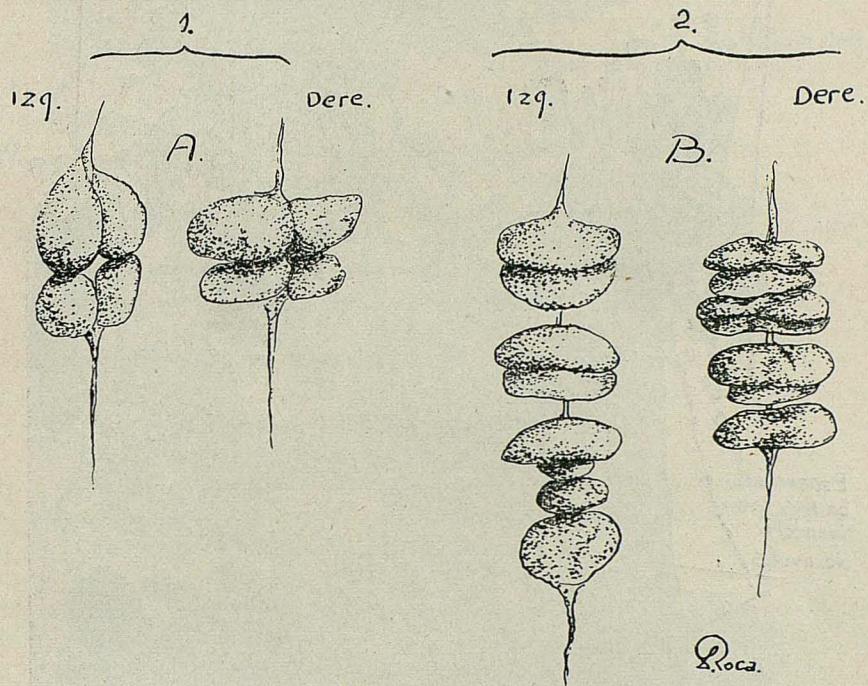


Fig 1. Aspecto aproximado de los testículos de *Salamandra maculosa*, de los distintos ejemplares (A 1)
B 2)

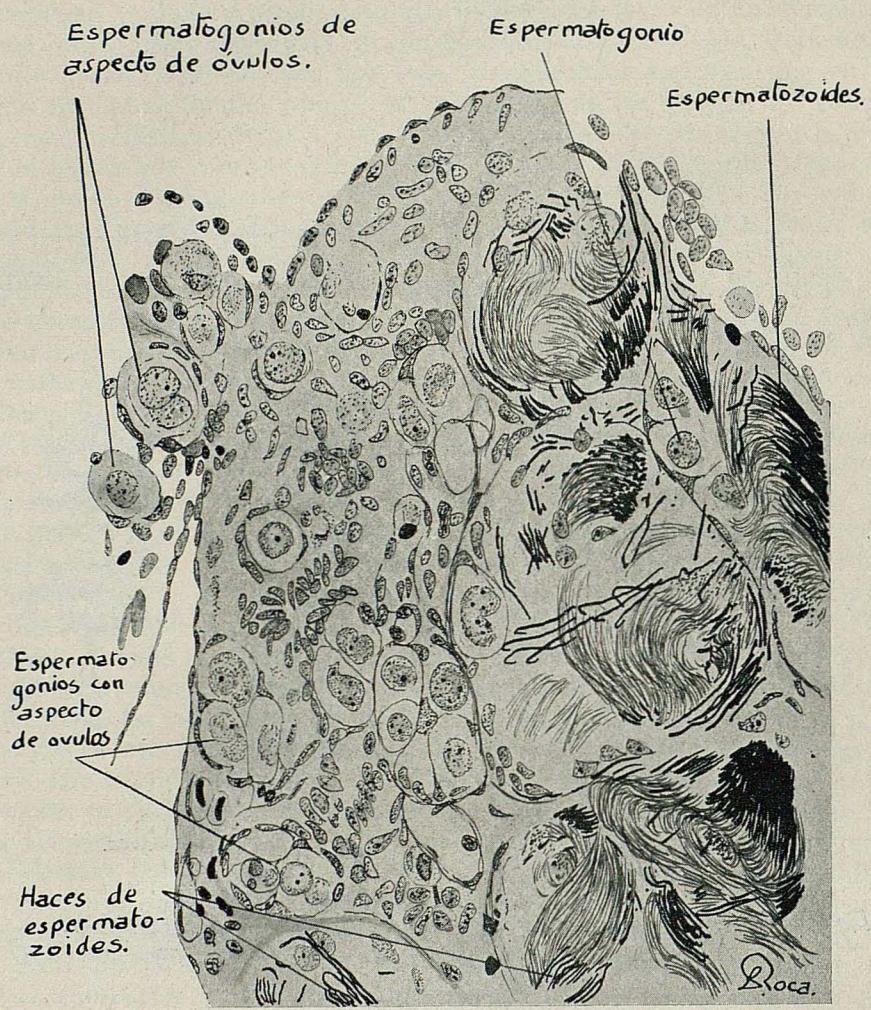


Fig 2.- Corte del testículo de *Salamandra maculosa*. x250.

Vesículas espermatozoidíferas.

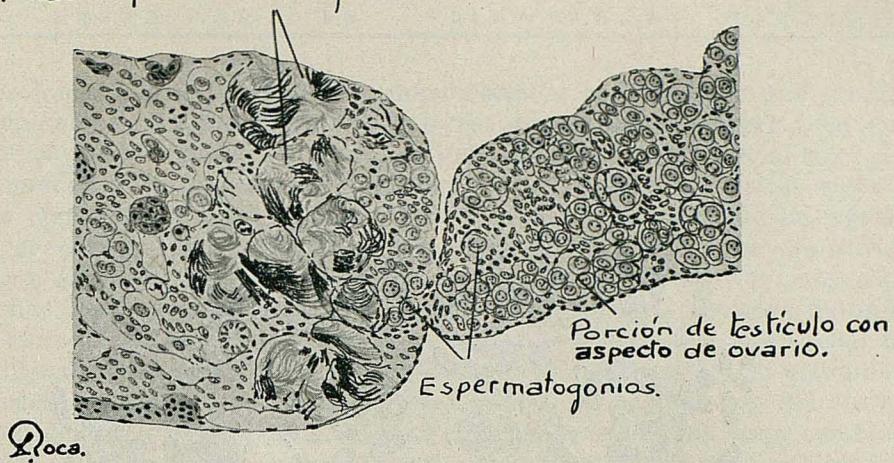


Fig 3.- Porción de un testículo de *Salamandra maculosa*. X250.

A la izquierda, vesículas llenas de espermatozoides.

A la derecha y parte en la izquierda, espermatogonios.

Vesículas de espermatogonios o acaso
espermatoцитos de 1^{er} orden.

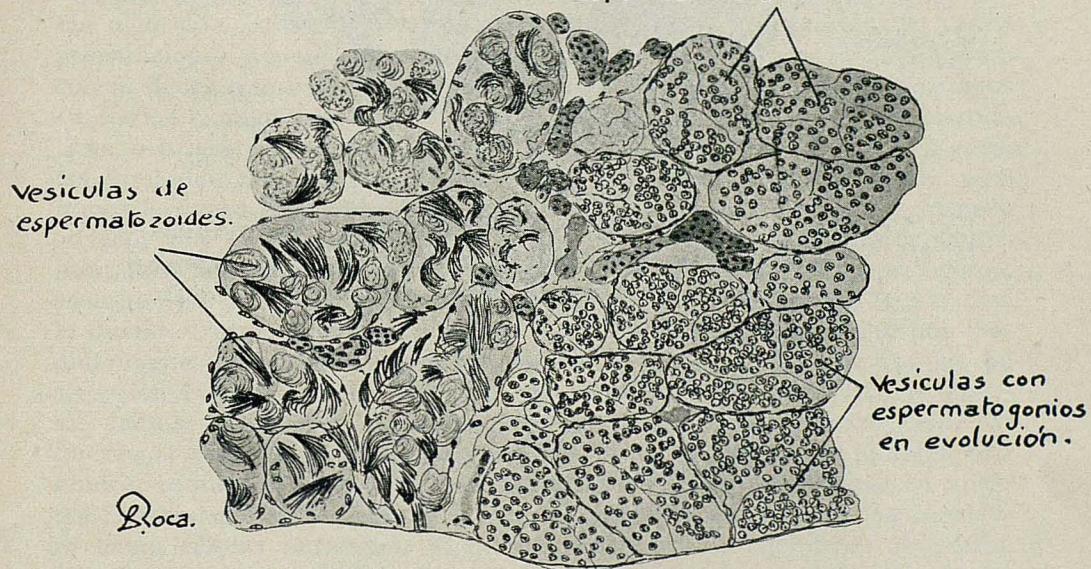


Fig 4.- Corte del testículo de *Salamandra maculosa*. X50.

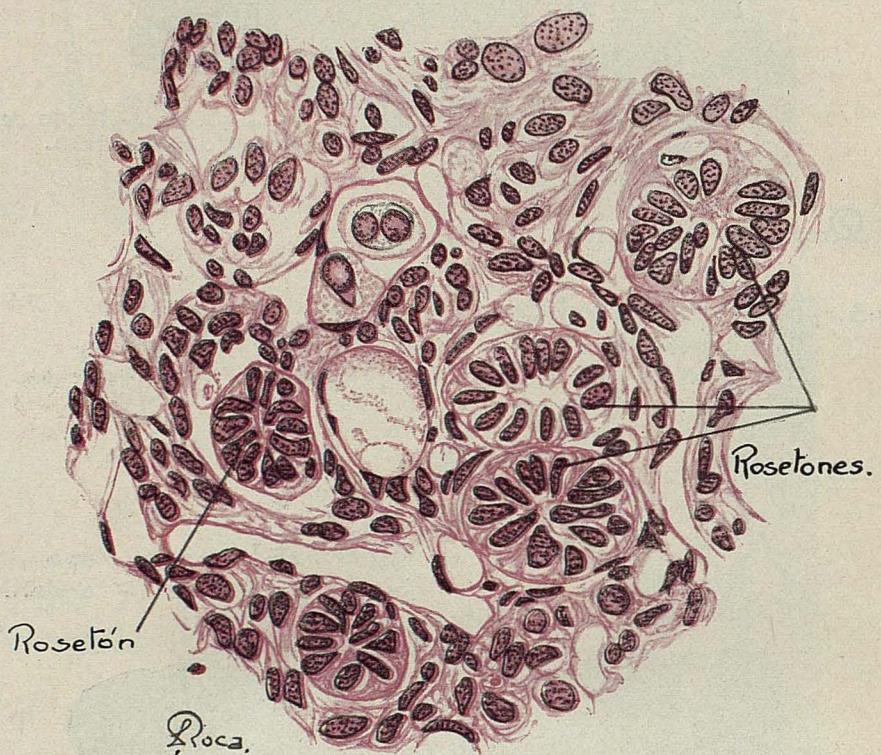


Fig. 5.- Porción de un corte del testículo de Salamandra maculosa con rosetones de células cuya significación no es fácil determinar, a pesar de su aspecto glandular. x 250.

formaciones y especialmente su transformación en glándulas que ilustra con algunas figuras. A la verdad, nosotros no recordamos haber visto esa transformación, aunque no hemos estudiado sino algunos ejemplares de Salamandra y los que motivan esta modesta comunicación fueron cogidos desde marzo hasta abril, al menos dos de ellos. Y como, según la exposición de García Banús, tiene también el testículo sus etapas evolutivas durante el año, puede que nosotros en la Salamandra no hayamos sorprendido sino algún estadio determinado sin especiales cambios durante ese tiempo. Esa transformación la relaciona con el tejido intersticial de los mismos mamíferos, donde también se le ha dado el poder glandular en orden a determinar o producir los cambios de la pubertad. No entramos ahora en este terreno, porque no hemos estudiado esos cambios anuales. Sólo queremos indicar que las células intersticiales consideradas como la glándula de la pubertad no tienen, según otros autores, la misma significación que les señaló Steinach y su escuela: serían para otros células con sustancia de reserva, no precisamente secretoras especiales. La presencia de cristaloides en ellas, hablan realmente en favor de sustancia de reserva. Y ésta parece ser la explicación que da Tiedje a esas células, después de numerosas experiencias en el conejo. Esto nos ha de hacer prudentes en admitir fácilmente la significación glandular de las células intersticiales. Por lo mismo podemos suponer que se trata más bien de una suposición, bien entendido, en el caso de que se pueda establecer una verdadera homología de estas células del gallipato con las células verdaderamente intersticiales de los mamíferos, cosa que desde luego sería quizás algo difícil de realizar en la Salamandra. Hemos examinado varias preparaciones y hemos de confesar que no podemos dar en la Salamandra con la figura que trae García Banús del gallipato. Cierto que encontramos en ciertos campos rosetones no muy grandes de células más bien prismáticas, a juzgar por el núcleo alargado (Fig. 5), otras veces campos de células limitados con muchas células de núcleo grande, algo irregular; pero jamás la figura 26 y sobre todo la 30 y 31 del gallipato. Debemos, además, advertir que en el campo, donde vemos los rosetones y acumulamientos limitados, no dejan de verse acá y acullá también algún espermatogonio, cosa que no parece cumplirse en las figuras citadas de García Banús. Por lo demás, creemos que las glándulas en general se derivan, al menosmediatamente, de epitelios como se estudia en Embriología, incluso las de secreción interna como el *tiroïdes*, el *paratiroïdes*, la *hipófisis*, la *epífisis*, incluso el *timo* y la porción cortical de la *cápsula suprarrenal*. No queremos negar la posibilidad de que el mesénquima pueda también originar glándulas: respecto de las células intersticiales insinuamos en nuestra Embriología varias opiniones acerca de su origen. Harvey las consideró como células nerviosas, Nussbaum como células genitales abortivas, Mihalkowics como células afines a las de la suprarrenal, autores más recientes se inclinan a la opinión de los descubridores de estas células, Leydig e His, considerándolas como conjuntivas, aunque el último admite

que pueden provenir de leucocitos. Esto por lo que toca a su origen; pero como se pone en tela de juicio su carácter glandular, la interpretación de glándulas conjuntivas, basada en las células intersticiales, no podrá menos de parecernos algo falta de sólido fundamento.

Todo esto no quita el gran interés que despierta el estudio del testículo de estos urodelos, especialmente en Embriología, así por las hermosas imágenes de las vesículas espermatogoniales y las espermatozoidiferas como también por la forma de los espermatozoídes con su cabeza muy alargada y la cola que tiene de particular la llamada membrana ondulante. Esta seguramente se verá muy bien, si el espermatozoide está en movimiento dentro de algún líquido conservador.

Hemos creído conveniente dar a conocer estos datos, porque pueden servir de guía para la interpretación microscópica, ya que solemos dar cada año, como queda indicado, material de la Salamandra para ver los espermatozoides; pero también presta este urodelo excelente servicio a los citólogos para observar la cariocinesis, tanto en la piel como en la córnea, preparada debidamente, como enseñamos en el curso de Técnica y Observación microscópica.

LITERATURA

Es realmente muy recomendable la monografía de Mario García Bánus sobre el gallipato *Pleurodeles Waltli* no sólo por la doctrina sino también por la literatura hasta la fecha de la publicación 1916, ya que las guerras han trastornado no poco el mismo mundo científico con la pérdida de tantas obras y hay que aprovechar las indicaciones que se hallan en la literatura que se puede coger. Allí aparecen más de cincuenta trabajos científicos y son más que suficientes para seguir la marcha científica de la cuestión.

Instituto Biológico de Sarriá, Barcelona.

NECROLOGIA

por FRANCISCO PASCUAL DE QUINTO

El excelentísimo señor don Alfonso Benavent y de Areny, uno de los más antiguos miembros correspondientes de esta Academia de Ciencias, falleció en Lérida, cristianamente, a los 84 años, el día 11 de diciembre de 1948.

Oriundo de Gerri de la Sal, villa del partido de Sort, Lérida, célebre por sus importantes salinas y la notable Abadía benedictina secularizada en 1835, mostró, desde los primeros años, gran inteligencia y marcada aplicación, que le permitieron cursar con facilidad y destacado aprovechamiento los estudios necesarios para lograr el título de Ingeniero de Caminos, Canales y Puertos.

En esta profesión, en la que alcanzó los puestos más elevados, ya que al fallecer era Inspector General, Jefe de Sección del Consejo Superior de Obras Públicas, jubilado, desempeñó cargos importantísimos desde los que planeó, ejecutó y dirigió obras de verdadera transcendencia.

Fué Jefe de Obras Públicas de las provincias de Huesca y Lérida, rigió las Divisiones Hidráulicas del Miño y de los Pirineos Orientales, estuvo al frente del Canal de Aragón y Cataluña, formó parte de la Comisión Inspector de las obras de los grandes pantanos de Tremps y Camarasa, actuó en la Comisión interministerial encargada de reglamentar los transportes urbanos de Madrid y Barcelona, e intervino, por último, en varias Comisiones internacionales, que funcionaron en la zona pirenaica.

Proyectó, como Ingeniero del Estado, la Carretera de Balaguer a la frontera francesa y construyó otras de difícil trazado que sirven la Comarca de Las Garrigas; dirigió, con autorización ministerial especialísima, las obras de importantes aprovechamientos hidráulicos establecidos en los ríos leridanos y resolvió difíciles problemas constructivos en las zonas yesosas y salinas atravesadas por el Canal de Aragón y Cataluña.

Sus profundos conocimientos geológicos y su afición al estudio de esta rama de la Ciencia le permitieron obtener verdaderos éxitos personales al estudiar la impermeabilidad de los vasos, así como la cimentación de las presas de varios pantanos de los construidos en el Pirineo Catalán.

Fué, en suma, un geólogo distinguidísimo, un prestigio del Cuerpo de Ingenieros de Caminos y un Académico entusiasta.

SUMARIO

	<u>Pesetas</u>
<i>Concurso de premios</i>	5
<i>Memoria reglamentaria</i>	7
<i>La Enseñanza y la investigación en las Ciencias experimentales.</i> Discurso pronunciado en la solemne sesión celebrada el día 28 de noviembre de 1949, por JULIÁN BERNAL NIEVAS	11
<i>Estudio de la estructura de líquidos por otros procedimientos diferentes del de rayos X,</i> por GEORGE A. ANTONOFF, Profesor de la Universidad de Fordham, Nueva York ...	23
<i>Influencia de la superficie micelar en la catalisis de descomposición del peróxido de hidrógeno por electroplatinoles,</i> por ANTONIO ARA BLESA	39
<i>La recuperación de los catalizadores de hidrogenación de grasas,</i> por PASCUAL LAHERTA y GODOFREDO SÁNCHEZ MARCO	65
<i>El testículo de Salamandra maculosa,</i> por el P. JAIME PUJILA, S. J.	73
<i>Necrología,</i> por FRANCISCO PASCUAL DE QUINTO	77