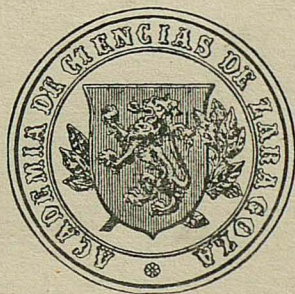


REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICO - QUIMICAS Y NATURALES
DE
ZARAGOZA

SERIE 2.^A

TOMO VII

FASCICULO 1.º



1952

INDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE TOMO

	<u>PÁGINA</u>
PERSONAL DE LA ACADEMIA	5
LA CASUALIDAD EN LOS DESCUBRIMIENTOS FÍSICOS, <i>por Gonzalo González Salazar</i>	9
LOS PFAFFIANOS Y LA FUNCIÓN DE APOYO EN EL ESTUDIO DE LOS CUERPOS CONVEXOS, <i>por R. Rodríguez Vidal</i>	79
PREPARACIÓN DEL CUPROTIOSULFATO DE CALCIO CRISTALIZADO, <i>por V. Miguel Bona García</i>	95
ESTUDIO DEL METIL ₂ —8 QUINOLINOL Y DE SUS APLICACIONES ANALÍTICAS, <i>por Luis Serrano Berges</i>	107
AGUAS ESTANCADAS DE LA ZONA SANJURJO (ZARAGOZA), <i>por Horacio Marco Moll</i>	201

SEÑORES ACADÉMICOS

EN 1.º DE JULIO DE 1952

JUNTA DE GOBIERNO

PRESIDENTE	<i>Excmo. Sr. D. Francisco Pascual de Quinto</i>
VICEPRESIDENTE	<i>Ilmo. Sr. D. Mariano Tomeo Lacrué</i>
TESORERO	<i>" Sr. D. José Estevan Ciriquián</i>
BIBLIOTECARIO	<i>" Sr. D. Juan Martín Sauras</i>
SECRETARIO GENERAL	<i>" Sr. D. José M.ª Iñiguez Almech</i>
VICESECRETARIO	<i>" Sr. D. Julián Bernal Nievas</i>

ACADEMICOS NUMERARIOS

SECCIÓN DE EXACTAS

PRESIDENTE	<i>Ilmo. Sr. D. Teodoro Ríos Balaguer.</i> (Medalla núm. 25). 20 de enero de 1929. Independencia, 25.
VICEPRESIDENTE.	<i>Ilmo. Sr. D. José M.ª Iñiguez Almech.</i> (Medalla núm. 19). 24 de marzo de 1933. Bolonia, 4, 3.º
SECRETARIO	<i>Ilmo. Sr. D. José Estevan Ciriquián.</i> (Medalla núm. 4). 24 de octubre de 1945. Valencia, 6, 1.º
ACADÉMICOS	<i>Ilmo. Sr. D. Santiago Amado Lóriga.</i> (Electo el 11 de noviembre de 1946). Requeté Aragonés, 14. <i>Ilmo. Sr. D. Roberto Araujo García.</i> (Electo el 11 de noviembre de 1946). Arzobispo Apaolaza, 20. <i>Ilmo. Sr. D. Juan Marco Montón.</i> (Electo el 3 de febrero de 1949). Independencia, 24.

SECCIÓN DE FÍSICO-QUÍMICAS

- PRESIDENTE *Ilmo. Sr. D. Vicente Gómez Aranda.* (Medalla núm. 5).
24 de octubre de 1945. Independencia, 18.
- VICEPRESIDENTE. *Ilmo. Sr. D. Mariano Velasco Duránte.* (Medalla número 14). 24 de octubre de 1945. Ruiseñores, 1, A.
- SECRETARIO *Ilmo. Sr. D. Juan Martín Sauras.* (Medalla núm. 11).
24 de octubre de 1945. Calvo Sotelo, 25.
- ACADÉMICOS *Ilmo. Sr. D. Juan Cabrera Felipe.* (Medalla núm. 23).
18 de marzo de 1934. Plaza de Santa Engracia, 1.
Ilmo. Sr. D. Julián Bernal Nievas. (Medalla núm. 2).
24 de octubre de 1945. Plaza de Aragón, 10.
Ilmo. Sr. D. Mariano Tomeo Lacrué. (Medalla núm. 8).
24 de octubre de 1945. General Mola, 45.
Ilmo. Sr. D. Juan Bautista Bastero Beguiristain. (Medalla núm. 17). 24 de octubre de 1945. Coso, 61.
Ilmo. Sr. D. Gonzalo González Salazar y Gallart. (Medalla núm. 29). 15 de junio de 1952. Capitán Portolés, 20.

SECCIÓN DE NATURALES

- PRESIDENTE *Ilmo. Sr. D. Pedro Ferrando Más.* (Medalla núm. 12).
27 de marzo de 1916. General Mola, 9.
- VICEPRESIDENTE. *Ilmo. Sr. D. Agustín Alfaro Moreno.* (Medalla núm. 27).
24 de octubre de 1945. Zumalacárregui, 10.
- SECRETARIO *Ilmo. Sr. D. Ramón Esteruelas Rolando.* (Medalla número 15). 24 de octubre de 1945. Independencia, 4.
- ACADÉMICOS *Excmo. Sr. D. Francisco Pascual de Quinto.* (Medalla número 30). 24 de octubre de 1945). General Mola, 32.
Ilmo. Sr. D. Pedro Ramón Vinós. (Medalla núm. 9). 24 de octubre de 1945. Costa, 12.
Ilmo. Sr. D. Fernando Cámara Niño. (Medalla núm. 21).
24 de octubre de 1945. Almagro, 7, 2.º
Ilmo. Sr. D. Jesús Sáinz y Sáinz Pardo. (Medalla número 6). 6 de mayo de 1951. Moncasi, 12.
Ilmo. Sr. D. José Sínúes Urbiola. (Electo el 17 de junio de 1949). Sanelemente, 26.
Ilmo. Sr. D. Eduardo Alastrué Castillo. (Electo el 15 de octubre de 1951). Arquitecto Yarza, 5, 6.º
Ilmo. Sr. D. Cruz Rodríguez Muñoz. (Electo el 15 de octubre de 1951). Arzobispo Apaolaza, 20.

ACADEMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

SECCIÓN DE EXACTAS

- D. José Gabriel Alvarez Ude.* (3 de abril de 1916). Moreto, 7. Madrid.
- D. Julio Rey Pastor.* (3 de abril de 1916). Yerbal, 898. Buenos Aires (República Argentina).
- D. Pedro María González Quijano.* (1 de abril de 1922). Serrano, 57. Madrid.
- D. Rafael Benjumea Burin, Conde de Guadalhorce.* (5 de marzo de 1926). Madrid.
- D. Manuel Lorenzo Pardo.* (24 de octubre de 1945). Monte Esquinza, 22. Madrid.
- D. Pedro Abellanas Cebollero.* (4 de noviembre de 1949). Francisco Silveira, 71, 6.º B. Madrid.

SECCIÓN DE FÍSICO-QUÍMICAS

- D. Manuel Martínez Risco.* (4 de noviembre de 1916). 8, Rue Rampal. París. XIX (Francia).
- R. P. Eduardo Victoria.* (16 de noviembre de 1921). Dr. Amigant, 14. Sarriá. Barcelona.
- D. Simón Benítez Padilla.* (28 de febrero de 1934). Pérez Galdós, 9. Las Palmas.
- D. José Casares Gil.* (11 de noviembre de 1946). Diego de León, 22. Madrid.
- D. José Romero Ortiz de Villacián.* (20 de febrero de 1947). Almagro, 3. Madrid.
- D. Julio Palacios Martínez.* (20 de febrero de 1947). Avda. Duque d'Avila, 124, 1.º Lisboa (Portugal).
- D. Emilio Gimeno Gil.* (20 de febrero de 1947). Marqués de Urquijo, 34. Madrid.
- D. José M.ª Albareda Herrera.* (20 de febrero de 1948). Serrano, 119. Madrid.
- D. José M.ª González Barredo.* (17 de junio de 1949). Universidad, Chicago (Estados Unidos).

SECCIÓN DE NATURALES

- D. Jesús M.^a Bellido Golferich.* (4 de noviembre de 1918). Montpellier (Francia).
- D. Manuel Aulló Costilla.* (24 de mayo de 1923). Velázquez, 80. Madrid.
- R. P. Jaime Pujiula.* (23 de diciembre de 1925). Dr. Amigant, 14. Sarriá. Barcelona.
- D. Ricardo del Arco.* (26 de octubre de 1931). Huesca.
- D. Alfonso Osorio Rebellón.* (4 de diciembre de 1933). Princesa, 15. Madrid.
- D. Carlos Rodríguez y López-Neyra.* (3 de abril de 1935). Director del Instituto Nacional de Parasitología. Granada.
- D. Rafael Ibarra Méndez.* (24 de octubre de 1945). Plaza de Alonso Martínez, 2. Madrid.
- D. José Cruz Lapazarán Beguiristain.* (24 de octubre de 1945). Ferraz, 57. Madrid.
- D. José M.^a Dusmet Alonso.* (24 de octubre de 1945). Plaza de Santa Cruz, número 6. Madrid.
- D. Maximino San Miguel de la Cámara.* Ponzano, 73. Madrid.

ACADEMICOS CORRESPONDIENTES EXTRANJEROS

SECCIÓN DE EXACTAS

- Dr. Alberto Einstein.* Princenton (Estados Unidos).
- Dr. Gastón Julia.* Versalles (Francia).

SECCIÓN DE FÍSICO-QUÍMICAS

- Dr. Charles Henry.* París (Francia).

SECCIÓN DE NATURALES

- Dr. Eugenio Seguy.* París (Francia).
- Dr. Henry Gaussen.* Toulouse (Francia).

LA CASUALIDAD EN LOS DESCUBRIMIENTOS FÍSICOS

(HISTORIAS Y LEYENDAS)

DISCURSO LEIDO POR EL ILMO. SR. D. GONZALO GONZALEZ-SALAZAR Y GALLART EN EL ACTO DE INGRESO COMO ACADEMICO DE NUMERO, EL DIA 15 DE JULIO DE 1952

EXCMOS. SRES.: SEÑORES ACADÉMICOS:

SEÑORAS Y SEÑORES:

Hace ya treinta y seis años, el día 28 de mayo de 1916, celebraba esta Academia de Ciencias, en este mismo local y a esta misma hora, una Sesión mucho más solemne que la actual por el motivo y por el orador: Era el acto inaugural de la Academia, y ocupaba esta tribuna su primer Presidente, el sabio doctor don Zoel García de Galdeano. Estudiante yo entonces, de la carrera de Ciencias Físicas en esta Facultad, presenciaba desde esos bancos destinados al público aquel prestigioso conjunto de veintiún insignes científicos que ostentaban por primera vez las preciadas medallas de Académicos, del cual formaban parte muchos de los que habían sido, o habían de ser, mis queridos profesores; pero me interesa hacer resaltar que precisamente daba la coincidencia de que entre ellos estuviesen todos los que me habían enseñado Física, tanto en el Colegio, como en el Instituto o en la Universidad: Excuso deciros que, por todo esto, en aquel momento mis impresiones, de admiración hacia la naciente entidad y de insignificancia propia, no podían ser mayores.

Desde entonces he seguido de cerca y siempre como atento espectador, las intensas y magníficas actividades de la Academia, que continuaba, con paso firme y constantemente ascendente, el camino que sus fundadores y continuadores le marcaron; y, entre ellas, casi todas estas sesiones de ingreso de nuevos Académicos, de las que me permitiréis me refiera también a la del día 28 de noviembre de 1920 en la que mi muy querido padre (q. s. g. h.) ocupaba esta tribuna para ingresar en la Academia, traído a ella por la cariñosa amistad de sus ya componentes; y con tal motivo pronunciaba las siguientes palabras: "Jamás sentí el acicate de la vanidad; si lo hubiera sentido, la distinción de que me hacéis objeto llenaría cumplidamente la medida. No he tenido más anhelos que desempeñar, dentro de mi escaso valer, las cátedras que me han estado encomendadas; y consciente de la insignificancia de mi bagaje científico al lado del vuestro, nunca mis sueños forjaronme la ilusión de pertenecer a esta noble Academia".

Pero llega un día en que me encuentro designado para ocupar un puesto de Académico Numerario, correspondiente a una Medalla hasta ahora nunca cubierta, y entonces vuelvo la vista a esos tiempos pasados, a mis recuerdos, y veo que, el desgraciadamente inevitable transcurrir de los años, fué originando bajas en los Académicos Numerarios, la mayoría por muerte (descansen en paz todos ellos), y algunos por ausencia de esta ciudad, pues de aquellos veintiún fundadores, sólo cuatro quedan actualmente, y Dios quiera conservarles con vida muchos años, siendo éstos: como Numerario, el ilustrísimo señor doctor don Pedro Ferrando, y como Correspondientes, los ilustrísimos señores don Manuel Martínez-Risco, don Manuel Lorenzo Pardo y don Jesús María Bellido, que hubieron de pasar a tal categoría por haberles llevado sus actividades científicas a residir en otras poblaciones.

Consecuencia de toda esta revisión de mis impresiones, es reafirmarme en que mis méritos son insuficientes frente a los de quienes aun existen, a los de quienes fueron y a los de quienes les han ido sucediendo. Comprendo que es ese sentimiento tan hermoso, cual es la buena amistad, la que me ha traído hoy a ocupar esta tribuna; y solo puedo deciros con toda sinceridad, con mi seca y gran sinceridad, que acepto vuestra designación, pues una vez propuesto, no hacerlo sería orgullo; pero que una enorme emoción llena completamente mi ánimo, y que si a esto se une mi falta de elocuencia, prefiero deis también como dichas por mí aquellas citadas palabras de mi padre, que, al fin y al cabo, son una lección suya más que he procurado asimilarle, y las repito aquí como mi homenaje público a quien me dió el ser; y a ellas sólo añadiré que os ofrezco la más firme colaboración en favor de los nobles y patrióticos ideales que siempre ha tenido y debe tener esta Academia, y, al mismo tiempo, la gratitud por este inmerecido honor que me habéis concedido; gratitud que hago extensiva a quienes han venido a escucharme traídos por el afecto personal o por comunidad de interés hacia el tema que voy a desarrollar.

Aceptada esta honrosa designación, tuve que pensar en este discurso reglamentario; nuevamente surgieron aquí mis comparaciones con los anteriormente pronunciados, y, por fin, hube de aplicarme, aunque el motivo sea totalmente antagónico, aquella sencilla frase de PASTEUR cuando al decirle un amigo: "¡Valor se necesita para realizar experiencias con el aire de una sala de coléricos!", se limitó a contestar: "¿Y el deber?"

IMPORTANCIA Y NECESIDAD DE LA HISTORIA DE LA CIENCIA

Para cumplir yo ahora el mío, quise elegir un tema que no hubiese sido tratado en tan magníficos discursos o documentadas conferencias de los que en esta Academia se han pronunciado; y pronto hube de ver que la Historia de la Ciencia solo había sido desarrollada en determinadas materias como base para llegar a la exposición de sus últimos y actuales cono-

cimientos; pero que en esta ocasión podía iniciarse una perspectiva más amplia y general de la historia en estas ramas del humano saber.

Hay que tener en cuenta que, en general, la historia de las Ciencias experimentales ha estado siempre algo abandonada, y que solo la historia literaria y, sobre todo, la política han tenido en todo tiempo pleno desarrollo.

Pero si la Historia política del mundo es interesante y hasta necesario conocerla por los cambios esenciales que en la forma de vivir en los pueblos han originado las guerras, las revoluciones, los descubrimientos de nuevos territorios con los aprovechamientos de las riquezas que allí se encontraban, etc., no puede olvidarse que también en la Ciencia ha habido descubrimientos científicos plenamente revolucionarios, incluso mucho más innovadores que los cambios políticos, hasta el punto de ser estos últimos, en numerosísimas ocasiones, una consecuencia de aquéllos. Así, por ejemplo, la primera rueda, el primer disparo de cañón, la primera máquina de vapor, el primer telar, la primera bomba atómica, etc., ¿no han traído aparejados un cambio en la concepción de los modos de vivir o de agruparse la sociedad?

Esta consideración es la que ha hecho decir a E. L. YOUMANS que "los grandes descubrimientos no pertenecen tanto a los individuos como a la Humanidad; son, más que inspiración del genio, origen de eras": Y, por ello, será también esencial conocer la génesis y desarrollo de los descubrimientos científicos, o sea su historia.

Quizá se justifique este aparente abandono hacia la historia de los grandes inventos, porque, como dice MILLÁS VALLICROSA en su magnífico y reciente libro "Estudios sobre Historia de la Ciencia Española", "hasta los presentes días de especializada madurez de investigación, no se ha podido constituir la nueva disciplina llamada Historia de la Ciencia. Antes, la visión era parcial, tanto por defecto de perspectiva histórica como por influencias venidas de los campos de la religión, de la política o de la filosofía, todo lo cual perturbaba el recto enjuiciamiento de los hechos. Era necesario, además, hermanar con el bagaje histórico adecuado, el dominio de la disciplina científica correspondiente."

Aunque hasta época relativamente reciente no se haya desarrollado la historia de la Ciencia, no por eso dejaba de haber anteriormente quienes de ella se ocupasen. Así, por ejemplo, el magnífico investigador JUAN CRISTIAN POGGENDORF fué, además, y ante todo, un formidable historiador de la Física, si bien nunca llegó a publicar sus trabajos sobre este tema, no solo por ser seguidor convencido del precepto de Horacio de borrar una y mil veces antes de dar por concluida una obra, sino porque siempre le parecía que aún le faltaban datos; a su muerte, los discípulos editaron ésta su mejor obra, en la que bien claro expresa su idea sobre la necesidad de la historia, cuando dice "quien pretenda conocer una Ciencia no debe contentarse con el fruto, sino que debe conocer cuáles han sido sus raíces".

Habiendo conceptuado Cicerón a la Historia como "testigo de las edades, luz de la verdad, vida de la memoria y maestra de la vida", según frase acertadísima, y no simplemente como expresión trivial, es lógico que

a la Historia de las Ciencias debe reconocérsele también un extraordinario e innegable poder instructivo. Por ejemplo, solo con conocer las fechas de los descubrimientos podrían darse cuenta las generaciones recientes de que, como afirma F. SHERWOOD TAYLOR, "las costumbres de 1940 difieren más de las de 1898 (cuarenta y dos años de intervalo) que lo que diferían los hábitos del 1800 de los del 1650 (ciento cincuenta años), pues únicamente después de la invención de fuentes de energía que no fueran el hombre, las bestias y el aire, pudo desenvolverse una civilización industrial"; es decir, que un rapidísimo y tremendo cambio operado en nuestras condiciones de vida, queda enmascarado precisamente por esa precipitada mutación, resultando plenamente sorprendente, en muchas ocasiones, encontrar que algunos hechos, fenómenos o leyes que nos parecen muy antiguos, son francamente recientes.

Permite, además, a todos los científicos conocer a fondo aquellas figuras ingentes, que cuanto más se conocen más se admiran; y como la Historia es cada día más minuciosa, más exigente en cuanto a rasgos interesantes, circunstancias, errores, críticas, adversarios, etc., constantemente se van poniendo de manifiesto nuevos detalles de sus vidas que permiten nos formemos perfecta idea de sus virtudes y defectos; las unas para imitarlas, y los otros, para evitarlos, cumpliendo así la sentencia de Confucio: "Cuando veas a un hombre bueno, trata de imitarlo; cuando veas a uno malo, examínate a ti mismo". Aunque en cierta época se tendía a exaltar las virtudes y disimular los defectos, hoy en día los historiadores siguen el criterio de poner ambos de manifiesto, pues, como dice D. B. HAMMOND, "es un falso tributo a un grande hombre disimular o negar sus debilidades; su grandeza estriba, no en haber nacido superhombre, sino en haber vivido, con más continuidad que la mayoría, a su más alto nivel". Y este criterio no hace en realidad más que continuar el de PLUTARCO, aquel buen historiador del siglo I, quien escribió su célebre obra "Vidas paralelas", relatándolas con minuciosidad, pues, como él mismo decía: "No es en las acciones más ruidosas en donde se manifiesta la virtud o el vicio, sino en un hecho de momento, un dicho agudo, o una niñería".

Una cierta erudición histórica, al menos en las materias correspondientes, la creemos necesaria para la debida formación intelectual y profesional de todo científico. Apoya esta tesis el criterio de aquel buen profesor de la Universidad de Zaragoza, de tan grato recuerdo por todas sus actividades en relación con la enseñanza, y que se llamó DOMINGO MIRAL, al lamentarse sinceramente en sus "Bases para una pedagogía aragonesa", publicada en 1917, de que "es deficientísima en los científicos la cultura literaria e histórica". Y también nuestro insigne polígrafo MARCELINO MENÉNDEZ Y PELAYO, en aquella enjundiosa obra "La Ciencia Española", ya pedía reiteradamente en 1876 el establecimiento en las respectivas carreras de sendas asignaturas de historia como imprescindibles para llegar al necesario y profundo conocimiento de sus disciplinas; y quizá nunca se hayan llegado a poner aquéllas en los planes de estudio por no recargar éstos excesivamente, dejando para dar en cada una de las ya existentes

su parte histórica correspondiente, aunque por falta material de tiempo muy poco pueda hacerse en este sentido.

Nosotros nos incluimos entre quienes creen no haber mejores lecciones de cómo deben ser y obrar los dedicados a las Ciencias y a la investigación, que estudiando y meditando sobre los ejemplos dados por aquellos sabios de indudable y universal renombre. MAURICIO BARRÉS decía: "Es necesario hacer ver a nuestros jóvenes la investigación científica personificada por un hombre. La mejor manera de reclutar santos, artistas, soldados o sabios, es hacerles ver santos, artistas, soldados o sabios. Honrad a los sabios mostrándoles tal como son o han sido". Y aquel inolvidable maestro y Presidente que fué de esta Academia, doctor don ANTONIO DE GREGORIO ROCASOLANO, en su discurso de apertura del año Académico de 1923 a 1924 en la Universidad de esta ciudad, afirmaba también "ser preciso presentar los hombres célebres, y sus actos, a las generaciones que llegan, para fortalecer los espíritus y para que se tome ejemplo de aquellos de los nuestros que se esforzaron por contribuir al bienestar y progreso de su país, enalteciendo a la Patria". Haciendo constar nos limitamos solamente a citar estas dos documentadas opiniones, por no alargar extraordinariamente esta parte con las muchísimas más, todas valiosas, que defienden tal opinión.

Hace no muchos años se inició cierta afición por este tipo de estudios histórico-científicos, que cada vez han ido tomando más desarrollo e incremento; W. C. DAMPIER lo pone bien de manifiesto cuando dice: "En el período 1930-40, la historia de la Ciencia ha llegado a ser tema aceptado de estudio; el interés por este tema cada vez va tomando más impulso, no solo entre los científicos, sino en un mucho más amplio círculo de lectores; y una investigación sistemática ha arrojado mucha luz sobre el pasado de la Ciencia". Magníficas y evidentes pruebas de tal afición y de su desarrollo son, además de la extensa y relativamente reciente serie de atrayentes y documentadísimos libros y artículos con tal orientación, las citas históricas cada vez más frecuentes en las nuevas obras o sus nuevas ediciones, e incluso esas interesantísimas películas, no hace mucho proyectadas en nuestros salones, con las vidas de MARIA CURIE, EDISON, etcétera, y que indudablemente se hicieron no ya como pequeños documentales, sino con miras al gran público, el cual respondió perfectamente aceptándolas con pleno interés y comentándolas con elogio; señal evidente de que tanto literaria, como cinematográficamente, hay vidas científicas o historias de descubrimientos tan cautivadoras y amenas, o más, que las novelas más interesantes, y, desde luego, infinitamente mucho más instructivas, pues incluso cumplen con el fundamental aforismo de la enseñanza de "instruir deleitando"; y piénsese que las vidas anteriormente citadas no son las únicas, ni muchísimo menos, que por su amenidad y ejemplaridad merezcan tal difusión y honor, pues los nombres de RUMFORD, FARADAY, KEPLER, DESCARTES, FRANKLIN, D'ALEMBERT, EULER, RÖNTGEN, HERSCHEL, DAVY, etc., se agolpan inmediatamente en nuestra mente; y que descubrimientos como "aerostación, aviación, máquina de vapor, motor de explosión, etc.", acuden en seguida a nuestra imaginación; unas

y otros son dignos de parangonarse con los de CURIE, EDISON, etc., y con sus descubrimientos.

Pero la Historia de la Ciencia no sólo cumple con las fundamentales misiones ya citadas, sino que, además, es totalmente necesaria para el esclarecimiento de los hechos y la reivindicación de los descubrimientos correspondientes a cada investigador y a cada nación, por su gran influencia en el prestigio de unos y otras. Esta era la razón principal que aducía MENÉNDEZ Y PELAYO en 1876, para pedir su inmediata incorporación en las carreras, pues es indudable que España, mejor dicho, los españoles, se han dejado arrebatarse la gloria de muchos inventos, dados, como él decía, "la ignorancia y el olvido en que estamos de nuestro pasado intelectual; las insensatas declamaciones que se enderezan a apartarnos de su estudio como de cosa baladí y de poco momento; y la facilidad que existe para apropiarnos la erudición forastera, granjeando así fama de sabios a poca costa, y las dificultades con que tropezamos para conocer, siquiera por encima, la nuestra".

Esta opinión está condensada en la frase del pintor RIBERA, según la cual "España (y cada una de sus regiones, añadiríamos nosotros) es madre piadosa para forasteros, y cruelísima madrastra de los propios naturales". Y viene perfectamente retratada en "una chistosa, aunque amarga y profunda caricatura aparecida en un periódico extranjero", relatada en la citada obra de MENÉNDEZ PELAYO del siguiente modo:

"Representaba esta caricatura tres cucañas de esas que, con un premio en lo alto, levantan en forma de palo, untado de sebo, en las plazas de nuestros lugares en los días de fiesta y regocijo. Por la primera trepaba un robusto mozo en presencia de un numeroso público que le animaba con sus voces y ademanes para que llegase a desatar el premio, y un rótulo decía debajo en caracteres rojos: "Cucaña francesa". Por la segunda ascendía otro individuo, y la gente lo veía subir silenciosamente, aunque atenta, y otro rótulo de letras blancas decía al lado: "Cucaña inglesa". Por la última se esforzaba en subir un tercero, y la gente que allí había, en vez de ayudarle en su ascensión o de verle subir tranquilamente, procuraba desanimarle con gritos y silbidos, y hasta había algunos que se colgaban de sus pies para echarle abajo. Esta tercera y última cucaña ostentaba en caracteres negros este lema: "Cucaña española".

"Y así es, en efecto. Apenas despunta en nuestra patria una notabilidad en cualquier arte o ciencia, y se apresta a trepar con brío por las ásperas cumbres de la gloria, cuando le sale al encuentro la ruin envidia para hacer estériles sus esfuerzos, introduciendo en su ánimo el desaliento y la confusión. Y, luego, los mismos que esto hacen se quejan de nuestra falta de sabios y de artistas".

Si a esto se une el que "diez censuran mal, por uno que no escribe bien", como decía un gran poeta, es fácil comprender el daño causado por la falta de historiadores científicos españoles tendentes a poner bien de relieve aquellos originales inventos o adelantos de los hispanos genios habidos; y que se debiese llegar a reñir en su defensa, si fuese necesario,

batallas, desde luego incruentas, pero acometidas y sostenidas con plenas firmeza, perseverancia y eficacia. Ejemplo típico de tales batallas es aquella que sostuvieron Inglaterra, Francia, Dinamarca y Alemania en apoyo respectivamente de JOULE y RUMFORD, SEGUIN, GOLDING y MAYER, como fundadores del primer principio fundamental de Termodinámica, que finalmente había de resolverse con la victoria y la gloria del tesorero y desgraciado MAYER.

Que estas batallas son los únicos remedios posibles a las omisiones u ocultaciones sufridas por la Ciencia española, nos lo indica bien claro MICHELE GIUA, en su libro "Storia delle Scienze ed Epistemologia", cuando dice: "Muy escasa importancia tiene la acusación que se puede hacer a un historiador de la Ciencia, de sobrevalorar la obra de los connacionales, porque este inconveniente se repara siempre *promoviendo las pesquisas o indagaciones históricas*, y después, poniendo a disposición de los estudiosos los materiales elaborados para corregir los juicios errados. Es evidente, que con la difusión de los estudios históricos en cualquier nación que más contribuyen al progreso de la Ciencia, se hace siempre más difícil escribir historia con carácter nacionalista. *El único modo eficaz para corregir el error es dedicarse a los estudios que reclamen, sobre tal trabajo, la atención de los demás*. Las lagunas encontradas por los extranjeros, en algunas historias, se deben muchas más veces a la dificultad de las informaciones que a la mala intención de los autores". En esta última afirmación es en la que no estamos muy de acuerdo con el autor citado.

Gracias a Dios, nuestra querida España está incluida en ese resurgir y crecer de los estudios histórico-científicos, y muchos de éstos se consagran a la reivindicación de la Ciencia patria, apoyados, como no podía menos de suceder para tan esencial orientación, por esa magnífica Institución de la España Nacional cual es el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, que tan eficaz e intensamente favorece el desarrollo de la Ciencia.

Hemos querido poner de manifiesto la necesidad e importancia de la Historia de la Ciencia, utilizando opiniones que, precisamente por no ser nuestras, fuesen más generales y menos dudosas. Nosotros, no sólo nos unimos plenamente a ellas, sino que, además, las propias impresiones, tanto de los años en que fuimos estudiantes, como los que llevamos de profesor, nos han ido confirmando cada vez más en la amenidad, interés y eficacia que generalmente presenta un trabajo histórico, y aun hasta una simple referencia.

EL TEMA DE ESTE DISCURSO

Con todo lo dicho creemos justificada la importancia que, cada día más, se concede a la Historia de la Ciencia. Muchas son las facetas que ésta puede presentar al historiador, pues, además de las anteriormente citadas, existen, entre otras: la precocidad o desaplicación iniciales de los grandes científicos; las dificultades económicas con que lucharon o, por

el contrario, su generosidad hasta llevarlos a la ruina por sacrificar todo a la Ciencia; los perseguidos por sus inventos o teorías; los inventores humildes, sin carrera alguna, o sea los que hoy llamaríamos artesanos-inventores; los que nos dan ejemplos de voluntad, valor, constancia, etcétera, en sus trabajos; los que han tenido una vida ejemplar o, contrariamente, la tuvieron despreciable, salvando, claro está, el aspecto científico; y otros muchos tipos de grupos que pueden formarse con los sabios, según su vida y cualidades, que, por sólo esos enunciados, nos parece pueden resultar muy curiosos y sumamente aleccionadores y cuyos grupos, según los datos que vamos coleccionando, resultan siempre numerosos, aun a pesar de no fijarnos más que en los Físicos.

De todos los aspectos o puntos de vista según los cuales puede enfocarse la historia científica, hemos elegido para tema de este discurso el de "La casualidad en los descubrimientos físicos (historias y leyendas)", y en el cual, una vez hechas unas consideraciones sobre tales historias y leyendas, y dado el concepto de *casualidad* aplicable a este caso, nos referiremos solamente a su intervención en los descubrimientos de la Mecánica Física, pues siendo muy numerosas las historias y las leyendas en las que aquélla aparece, debemos buscar alguna limitación para no hacer extraordinariamente extenso este discurso; aunque, Dios mediante, es nuestra intención completar más adelante esta relación con las referentes a las demás partes de la Física.

CONSIDERACIONES SOBRE LAS HISTORIAS Y LEYENDAS CIENTÍFICAS

En primer lugar, hemos de hacer notar que decimos "historias y leyendas", ya que en realidad unas y otras se presentan, entendiéndolo, de acuerdo con la Real Academia de la Lengua, por historias la narración verídica de los sucesos pasados dignos de memoria, y por leyendas, la narración conservada tradicionalmente y exornada de fábulas o de circunstancias poco verídicas. Por regla general, las leyendas sobre hechos científicos suelen tener alguna base real, aunque en definitiva luego resulten éstas variadas por las exageraciones o modificaciones introducidas; y casi siempre corresponden a los antiguos descubrimientos, mientras que las historias pertenecen a los más recientes; y aun podría decirse que entre las épocas de unas y otras existe un gran lapso de tiempo correspondiente a todo aquel durante el cual los científicos casi abandonaron la experimentación como cuestión fundamental, dedicándose, en cambio, casi exclusivamente, a la discusión enconada de teorías.

Por otra parte, ha de pensarse que muchos inventos pertenecen a los albores de nuestra civilización, pues, por ejemplo, la manera de producir voluntariamente el fuego y la forma de sostenerlo y emplearlo, las armas, las embarcaciones, la rueda, etc., pueden ser considerados como los primi-

tivos y básicos de la Ciencia; tras éstos se han ido sucediendo los demás. Todos ellos, desde los más primitivos, como cualquier otro hecho de la vida del mundo, tendrán su historia correspondiente; pero a causa del relativamente reciente desarrollo de la historia de la Ciencia, puede afirmarse que sólo de aquellas de sus partes que han progresado últimamente se conocen los detalles correspondientes a cada invento, siendo difficilísimo llegar a conocer los de los antiguos, por haber muy pocos escritos adecuados de aquellas épocas, existiendo únicamente notas, cartas, etc. Habrá de hacerse mención extraordinaria a este respecto de los méritos del Padre Mínimo MARINO MERSENNE que, por su frecuentísima correspondencia epistolar durante la primera mitad del siglo XVII con todos los investigadores, de quienes recibía noticias de nuevos hechos y experiencias, que él retransmitía a los demás, sirvió de enlace entre tal pléyade, reemplazando así a las aún inexistentes revistas, y propagando ideas y descubrimientos: tal fué la forma de difusión de las genialidades de GALILEO.

Pero, aun de la época del Padre MERSENNE, faltan detalles y hasta conocimiento total de muchos descubrimientos, pues por entonces (siglos XVI y XVII) era muy frecuente que los investigadores guardaran o comunicaran sus hallazgos en forma de acrósticos. De esta forma, versos que sólo parecían, por ejemplo, sonetos amorosos, escondían la descripción de una nueva máquina o la resolución de un problema; y únicamente podían descifrarlos los escasísimos amigos o discípulos que estuviesen en posesión de la solución de tales acrósticos.

Esa carencia u ocultación de noticias es la causa de que falte la historia de muchísimos descubrimientos, y, en cuanto a las de otros, debe concedérseles tan relativa veracidad, que no pueden tenerse muy en cuenta, e incluso hay que desecharlos totalmente. No se crea que esta incertidumbre corresponde a sólo tiempos muy antiguos, por ejemplo, a los de PLINIO el viejo, científico marino romano, y uno de los primeros historiadores de la ciencia, por coleccionar, en el primer siglo de nuestra era, las tradiciones griegas y latinas, en mezcla fantástica de verdades y disparates. En tiempos relativamente recientes siguió sucediendo esto mismo, como fácil y claramente se hace patente con sólo recordar que la cesación en las actividades de la primera Academia científica europea, llamada "Academia de los secretos", fundada en el año 1560 por el napolitano JUAN SEBASTIÁN BAUTISTA DELLA PORTA, se debió a haber puesto de manifiesto la Santa Sede que sus actividades eran sobre "artes ilícitas". Podemos formarnos idea de cuáles serían éstas, si recordamos que su fundador, aparte de realizar ciertas experiencias aprovechables, entre ellas el invento casual de la cámara oscura, es citado también como autor de una "Magia Naturalis", que en un intervalo de 36 años tuvo muchísimas ediciones, cada vez más aumentadas, llegando a tener hasta 20 tomos; y que esta obra, extraordinariamente leída y divulgada en muchos idiomas durante el siglo XVI, contenía, junto a ciertas cosas verídicas y aprovechables, algunos "conocimientos milagrosos" y "secretos maravillosos", tales como la "lámpara que al iluminar a una persona la asemeja al caballo", o "el imán

que atestigua la virginidad de una mujer". El ambiente de misterio que rodeaba a tales reuniones científicas y daba origen a la credulidad de tan absurdas patrañas, siguió conservándose mucho tiempo, pues un siglo después, o sea en 1654, unos caballeros ingleses, más amantes de la Ciencia que de las guerras civiles, constituían el Colegio Filosófico, que luego había de ser la Sociedad Real de Londres, con intención de fomentar las experiencias costosas que ellos sufragaban de su peculio. Y aun aquí continuaba aquella mezcla de verdades y supercherías, ya que no en balde uno de los principales fundadores y sabios de tal Sociedad, cual era el magno experimentador ROBERTO BOYLE, presentaba la particularidad de creer en brujas y malos espíritus.

Si aquellos verdaderos sabios, con la mejor cultura científica, tenían tales creencias, puede concebirse los curiosos y hasta divertidos sucesos engendrados entre el vulgo por esos fenómenos físicos que entonces empezaban a observarse. Así, por ejemplo, el siguiente, con intervención decisiva de la casualidad en su comienzo y final, ocurrido a la muerte del naturalista SCHEINER, muy célebre en su época; llevaba éste consigo, durante un viaje emprendido por el Tirol, aquella primitiva combinación de lentes que formaban una especie de microscopio, y utilizada, dado su pequeño campo, por los naturalistas para ver, o enseñar, muy pequeños objetos. Dios quiso que la muerte interrumpiese dicho viaje, y cuando por esto se hacía el inventario de los objetos de su equipaje, un curioso lanzó por casualidad su mirada sobre aquel pequeño cristal, sumamente maravilloso al hacerle ver un monstruo muy grande y terrible, por lo que, aterrado, lo arrojó lejos de sí. Como otros varios comprobasen aquella visión, en seguida apareció la idea, difundida rápidamente, de que aquel mago, hechicero o brujo, recientemente fallecido, trasladaba un diablo encerrado en dicho cristal. Consecuencia inmediata fué una gran discusión entre el clero y los aldeanos, por oponerse éstos a que se le diese religiosa sepultura; pero pudo restablecerse la calma y realizarse el debido entierro, cuando la casualidad intervino nuevamente al hacer que uno de los accidentales observadores, plenamente amedrentado por aquella dantesca imagen, tirase nuevamente contra el suelo ese endemoniado cristal, abriéndose éste entonces y pudiéndose reconocer que aquello, tan terrorífico, era simplemente una pulga.

Con el ambiente que relatamos, es evidente que todas las historias o leyendas referentes a hechos físicos, ha habido, no sólo que limpiarlas de exageraciones y supercherías, sino tratar de comprobarlas, para que en la historia, en definitiva, sólo figuren aquellas que realmente tengan visos de certeza: Por esto, las leyendas han sido sumamente discutidas, y aun ha habido quienes, esencialmente contrarios a su creencia y, por ende, a su divulgación, se han opuesto totalmente a ellas; puede que éstos sean quienes verdaderamente estén en lo cierto en muchos casos; pero también es indudable que si de este modo intentan restablecer la exactitud de los hechos acaecidos, causan en parte cierto perjuicio a la Ciencia al quitarle una gran cantidad de poesía a estas materias que, por su frecuente aridez,

tan favorecidas resultan con sus correspondientes fábulas, dadas la amenidad e interés que les prestan, sin por esto alterarse su contenido y aplicaciones: Pensemos, por ejemplo, lo atrayente que resulta leer varios libros de los muchos e interesantes que se han escrito sobre el desarrollo de la aerostación y la aviación, con todas sus tradiciones y anécdotas.

CONCEPTO DE LA CASUALIDAD

“Nos avergonzamos de reconocer todo lo que debemos a la casualidad. De todos los bienhechores, es el que cuenta con más ingratos”.

(J. A. DE STASSART)

Aclaremos ahora nuestro concepto sobre la influencia de la casualidad en los descubrimientos científicos. Mucho han escrito los filósofos acerca de la existencia o no de la casualidad, incluso sobre su consideración como causa o efecto. Para nosotros, ha de aparecer únicamente en su acepción de causa de los descubrimientos, y, desde luego, tan lejos nos encontramos de aquéllos que la negaron totalmente, como de los otros que la elevaron al límite de regir cuanto se verificaba en el mundo. Para los no casualistas creyentes, quizá su esencial razón esté perfectamente expresada por el soneto 13 de SOLÍS, en el que dice:

“No hay acasos en Dios: Su omnipotencia,
incapaz de impresiones y accidentes,
desde su eternidad tuvo presentes
los espacios de nuestra contingencia”.

Es cierto que elevándonos hasta la Causa Suprema, no puede haber casualidades, pues como dice ANATOLE FRANCE, “el azar es quizá el seudónimo de Dios, cuando El no quiere poner su firma”. Pero creemos que si sólo nos fijamos en la forma de haberse realizado los hechos o los descubrimientos, es imposible negar la presencia, en muchos casos, de la casualidad, entendiendo por tal, como definen los diccionarios de la lengua española, “la combinación de circunstancias imprevistas y fortuitas que no se pueden prever, ni evitar, y cuyas causas se ignoran”, o “hecho o acontecimiento ocasionado por una tal combinación de circunstancias”. Pero entendiéndose al calificarlas de imprevistas y fortuitas, que lo son para el hombre, pero no para Dios.

Atendiendo a esta definición, es indudable que no podrán achacarse a la casualidad muchos descubrimientos buscados intencionada y deliberadamente, como, por ejemplo, el caso de un arqueólogo o prehistoriador que, tras previos conocimientos y conjeturas, investiga el emplazamiento de un antiguo monumento o poblado en una cierta región; el buscador de oro o piedras preciosas en parajes previamente localizados como conteniendo tales elementos; el botánico que planta una semilla en lugares o condicio-

nes determinadas, para hallar su influencia; etc, Pero, por el contrario, habrá que aceptar la intervención de la casualidad cuando un trabajador que se halle cavando con fines agrícolas o constructivos encuentre restos de construcciones antiguas; en el caso de una persona, por ejemplo, de un indio o un negro, que al caminar ve y recoge un objeto que le parece raro o bonito, sin tener siquiera idea alguna de su valor, resultando luego una pepita de oro o un diamante; o cuando una imperceptible semilla es llevada por el viento o cualquier otro agente accidental a un lugar cuyo suelo y clima le sean apropiados, desarrollándose y propagándose entonces allí, dando origen a una nueva especie en aquel lugar y quizá a un nuevo aprovechamiento o industria hasta entonces desconocidos.

Sin embargo, la casualidad o el azar en los descubrimientos científicos no puede tomarse en su acepción más simplista, o sea en el sentido aplicado por un jugador, sino que debe aplicarse según la definición dada por DARWIN cuando dice "es una palabra que sirve solamente para indicar nuestra ignorancia de la verdadera causa de un fenómeno". Así, diremos que ha intervenido aquélla, cuando por desconocer plenamente las fuerzas naturales o las múltiples circunstancias que pueden afectarlas y hasta variarlas, los resultados obtenidos no corresponden a los previstos o buscados, incluso pudiendo aparecer como totalmente contrarios. Y también admitiremos la intervención de la casualidad, cuando la observación accidental de un hecho natural, origine una idea o razonamiento que lleve al descubrimiento de las susodichas fuerzas naturales o alguna de sus aplicaciones o consecuencias.

IMPORTANCIA Y CONDICIONES DE LOS DESCUBRIMIENTOS CASUALES

Es cierto que, en muchas ocasiones, la humanidad actual parece creerse ser todo debido a su propia inteligencia, a su afán investigador y a los perfeccionamientos en los métodos e instrumentos; y que en todos los tiempos no han faltado quienes han querido restarles méritos a los descubrimientos casuales; así, por ejemplo, ARISTÓTELES decía que "el entendimiento y la casualidad están en razón inversa en los acontecimientos"; y BRISSON, que "en los descubrimientos casuales el autor sólo tiene el mérito de la dicha y no el de la sagacidad".

Pero nosotros estamos plenamente identificados con quienes sostienen la opinión de que la intervención de la casualidad ha sido esencial, no mermando, ni muchísimo menos, el mérito de los descubrimientos a que da lugar, sin querer por ello restar importancia, ni mérito alguno, a los descubrimientos buscados por intuición o previsión a consecuencia de la teoría. En efecto, para verificarse un descubrimiento científico casual no es suficiente la casualidad, sino que además es imprescindible sea recogida aquella observación por una persona suficientemente preparada para que sepa sacarle partido. Así en los ejemplos anteriormente citados, pensemos cuántos hallazgos arqueológicos (tumbas, construcciones, mosaicos romanos, etcé-

tera) se han malogrado o echado a perder por haber caído bajo manos no entendidas; cuántos fósiles, piedras preciosas, etc., habrán pasado desapercibidas ante ojos indoctos, y cuántas plantas útiles han sido extinguidas, apenas nacidas, al ser tomadas por perjudiciales para el cultivo deseado.

En la Ciencia, el suelo y clima necesarios para el caso de la semilla antes citado, han de estar sustituidos por una fértil inteligencia, y un propicio ambiente de observación, estudio y trabajo, para que aquella idea o hecho que permanecían ocultos puedan tomarse en consideración y quizá hasta llegar a revolucionar nuestros conocimientos. Tales condiciones quedan sugeridas por PASTEUR, favorecido por la casualidad en el descubrimiento de su vacuna, cuando afirma que "en los campos de la observación, el azar favorece sólo a la inteligencia apercebida". PAPP, al referirse al trascendental y casual hallazgo de los rayos X por RÖENTGEN, que LENARD estuvo en condiciones de hacer, pero no tuvo la genial idea necesaria, dice que "los descubrimientos casuales sólo se presentan a quienes saben buscar, y escapan a los demás". Y también tiene así plena aplicación a estos casos la frase de cierto pensador según la cual "la vida es una misteriosa trama de azar, destino y carácter". Queda, además, plenamente confirmado el anterior aserto al repasar los nombres de los descubridores casuales, por cuanto todos ellos pertenecen a grandes genios o a ejemplares investigadores, salvo, claro está, algunos pocos que constituyen la excepción confirmando la regla. Puede, pues, decirse que la casualidad es como un premio otorgado por Dios a quienes se lo merecen por su inteligencia cultivada, voluntad decidida para trabajar y tesón necesario para continuar haciéndolo hasta conseguir un resultado satisfactorio. Todo esto aparece claramente puesto de manifiesto en muchas de las historias que habremos de citar, como por ejemplo en los casos de KEPLER, LORD RAYLEIGH y otros.

Por lo tanto, dadas estas condiciones que necesariamente deben reunirse, bien podemos asegurar que en la vida hay infinitamente menos casualidades de las que creemos; o que la casualidad no obra tan amplia y decisivamente como generalmente se cree. No obstante, en muchos casos, su intervención, definitiva o importantísima, es innegable. Como opiniones ajenas que lo atestiguan podemos citar la de PAUL F. SCHURMANN en su magistral "Historia de la Física" cuando dice: "La conquista práctica, evidente, sensacional, no es sino una consecuencia casual (ni prevista ni buscada en muchos casos) de la obra científica pura, de esa obra ignorada por las masas, pero que lleva sobre el invento la superioridad de la longevidad, si no de la inmortalidad. Un automóvil de 1900, un receptor radiotelefónico de hace diez años, maravillas de ayer, causan hoy una sonrisa despectiva; y las teorías de ARQUÍMEDES, de NEWTON, etc., sólidos eslabones de la cadena de la evolución científica, son siempre causa de admiración y respeto".

Y también la de BRISSON, según el cual "tan lentos y trabajosos son los pasos del espíritu humano, que se ve precisado a hacer esfuerzos increíbles para salir de las sendas ordinarias y llegar a otras desconocidas,

debiéndose casi siempre a la casualidad el salir de las primeras para encontrar las segundas”.

En muchas ocasiones puede verse que las ideas casuales, o la propia casualidad que las ha originado, son tan sencillas, tan simples, que al cabo de dos o tres generaciones parece mentira que aquellas cosas pudieran haber pasado inadvertidas tanto tiempo y ante tantos buenos pensadores u observadores; y es muy corriente el caso de que al concurrir tal circunstancia se trate de las ideas más fecundas, las más importantes, las que más contribuyen a grandes variaciones en conceptos o en condiciones de la vida. Un ejemplo bien claro de estos asertos se nos presenta en el tan conocido y reciente descubrimiento de la penicilina. Raro habrá sido el bacteriólogo al que, “casualmente”, no le haya fallado alguna siembra; y, por tanto, ¿cuántos tubos de cultivos no se habrán tirado en los laboratorios por no desarrollarse las bacterias sembradas sin desentrañar el origen de ese fallo? Fué necesario el espíritu investigador, la inspiración y el genio científico de FLEMING para que, al querer averiguar la causa de aquella “casualidad” que hacía se desarrollasen estos microorganismos en unos tubos sí y otros no, llegase a encontrar la penicilina, comenzando así, entonces, la era de los antibióticos.

Para justificar ese pasar inadvertidos hechos o fenómenos durante mucho tiempo, aun a pesar de estar presentándose muy frecuentemente a los ojos de los observadores, debe tenerse presente que “el investigador, cuando está haciendo un experimento, ve muchas veces lo que desea ver, en lugar de lo que realmente existe”, como muy bien decía LUIS ALOISIO GALVANI, a quien patrocinó la casualidad cuando descubrió el fenómeno que había de servir de base a VOLTA para obtener corriente eléctrica mediante la primera pila habida, gracias a cuyo trascendental acontecimiento estamos en la era de la electricidad. No menos importante, a ese respecto, es la frase de E. POINCARÉ de que “los hechos son estériles mientras no hay entendimientos capaces de elegir entre ellos, de discernir los que esconden algo, y de reconocer lo escondido; entendimientos que bajo el hecho desnudo vean el alma del hecho”. Y JOSÉ M.^a ALBAREDA, en su recientísima obra “Consideraciones sobre la investigación científica” expresa también magistralmente ese concepto al decir: “Hay, pues, dos factores comunes, apreciables y valiosos en el cauce de la investigación. De una parte la agudeza de la observación que ve donde el atolondrado nada ve; el investigador no percibe los hechos o caracteres en un mismo plano formando confuso mosaico; los ve en relieve. De otra parte, este resalte o relieve de apreciación, esta jerarquización de lo observado, llega a ser plasmada por el investigador en una suerte de sistemas orográficos, con cumbres trascendentales y llanadas de maciza monotonía. En esta investigación hay pues densa labor de inteligencia, tarea mental, obra doctrinal o filosófica”. “La calidad de la investigación, su fecundidad en zonas puras o aplicadas, depende de la riqueza de la edificación científica que posee el investigador, y del vigor de su pensamiento”.

Cuando estos casos suceden no debe pensarse en que quien ha interve-

nido no acrecienta mucho sus méritos dada aquella sencillez, sino muy al contrario, pues si a pesar de ésta han pasado muchos sin descubrirla pudiendo haberlo hecho, es indudable que fué porque Dios, en sus inescrutables designios, le eligió para que su nombre se conservase, quizá marcando el principio de una era científica. No parece sino que, como decía un filósofo, "la Naturaleza nos quiere humillar por una parte, al paso que por otra nos da motivo para engreírnos".

Admitida la casualidad bajo estos concepto y condiciones, creemos que muchos de quienes niegan su intervención no tendrían inconveniente en admitirla. Nos basamos para esta conjetura en que, en definitiva, así puede deducirse de sus escritos, pues, por ejemplo, el profesor BERNARDO A. HOUSSAY dice en uno de sus discursos: "Debo desvanecer la curiosa opinión de muchos de mis compañeros de que puedan hacerse descubrimientos casuales, por intuición o suerte. No se llega a hacer ninguna obra científica seria, ni descubrir nada, si no se trabaja intensa y prolongadamente. La suerte ayuda a los que la merecen por su preparación y laboriosidad. Las obras geniales son frecuentemente el resultado de una larga paciencia. Hay una errónea superstición sobre los prodigios de una inteligencia natural; pero la verdad es que ésta no produce frutos sin un trabajo intenso. Cuando oigo hablar de esos inteligentes que no trabajan, pienso que si no lo hacen es porque no son bastante inteligentes".

Esta imprescindible unión de trabajo e inteligencia la comenta y pone también de manifiesto JOSÉ M.^a ALBAREDA en su ya citado libro, al decir: "La inteligencia es un factor pero no es el único. La obra investigadora no es proporcional al factor inteligencia. Esto, de una parte, previene contra los peligros de la sola inteligencia, que ha de moderar tendencias de rapidez dominadora y de brillantez expansiva para sujetarse a un cauce, y de otra alienta a los entendimientos normales al mostrar que la investigación no exige únicamente genios, y que una buena inteligencia laboriosa, orientada, entusiasta, puede llevar a cabo una tarea considerable". "Sin una inteligencia penetrante, reflexiva, activa, se podrán realizar otras tareas, pero investigación, no. Primero penetración aguda, claridad de visión; luego capacidad reflexiva; reacciones, cotejos, enlaces, deducciones; en fin, actividad mental, impulso para arrancar y marchar adelante. Ver y ver bien, sin miopía y sin fantasía; ver todo lo que hay y sólo lo que hay. Esta visión, si se llega a producir, no tendrá relieve ni significación en una mente pobre en conocimientos, no podrá entrar en juego, en comparación, en engarce, si no hay elementos con los que trabar estructura".

Pero no cabe duda que si la casualidad no es suficiente por sí sola para lograr un brillante éxito o resultado en la investigación, como dice B. A. HOUSSAY, también creemos que en muchísimos casos, precisamente en aquellos que vamos a poner de manifiesto, no hubiera bastado ese trabajo intenso y continuado, unido a una buena y cultivada inteligencia, según indican las anteriores opiniones, debiendo aparecer aquéllas enlazadas con esa propugnada casualidad o designio divino.

HISTORIAS Y LEYENDAS DE LOS DESCUBRIMIENTOS CASUALES

"Todas las cosas del mundo son hijas o nietas del azar."

J. MARAGALL.

Puesto ya de manifiesto nuestro criterio y concepto sobre la casualidad como fuente y origen de innumerables descubrimientos científicos, lo que ha ocurrido en todas las ramas del saber humano, incluso recientísimamente, pasemos a exponer las correspondientes leyendas e historias que hasta ahora hemos conseguido encontrar. Muchas de ellas son muy conocidas, pero a pesar de esto hemos opinado que no podían faltar si se quería hacer una exposición lo más completa posible; y en tales casos nuestro deseo es hacerlas aparecer con los máximos detalles posibles, algunos de los cuales quizá no se consignen corrientemente en gracia a la brevedad que suele imperar en su transcripción.

Desde luego, tenemos la convicción de que debe haber muchos más descubrimientos casuales de los que a continuación citaremos, como por ejemplo: los fenómenos capilares, por BORELLI, o por PLATÓN, al observar el trasiego de un líquido merced a un hilo de lana; la paradoja hidrostática de que la presión sobre el fondo de la vasija no sea igual al peso del líquido, descubierta por SIMÓN STEVIN, aunque PASCAL se la apropiase al profundizar sobre esta idea; quizá la ley de BOYLE; los fenómenos de ósmosis, por NOLLET, etc.; pero de ninguno de ellos hemos hallado hasta ahora la historia o leyenda que nos diese detalles sobre la forma u ocasión con que se realizaron, y por eso no los incluiremos en los subsiguientes.

Como es natural, nuestro propósito es ocuparnos solamente de las historias y leyendas referentes a la Física, pero sin embargo vamos a citar antes una que, aunque pertenece a la Química, bien merece ser aquí incluida por su esencial relación no sólo con la Física, sino igualmente con nuestra vida ordinaria: se trata del descubrimiento de materia de uso tan frecuente y necesario cual es el vidrio, irreemplazable en la construcción de infinidad de instrumentos físicos, científicos en general y objetos de uso corriente.

Según relata PLINIO en su libro XXXVI, el hallazgo de tal cuerpo, realizado en Egipto unos mil años antes del nacimiento de J. C., se debe casualmente a cierta caravana de mercaderes: Atravesaban la Fenicia, y al llegar a las orillas del río Belo realizaron uno de sus necesarios descansos, durante el cual hubieron de encender fuego para cocer su comida. Necesitando un apoyo para elevar sus trébedes, lo formaron con arena y algunos trozos de natrón, o mineral de carbonato sódico, hallados en las riberas; cuando el fuego alcanzó toda su violencia, esa mezcla se vitrificó, y vieron con asombro correr un reguero brillante y encendido que al enfriarse tomaba una contextura sólida y diáfana. Se había obtenido así el vidrio por primera vez en el mundo.

Aunque hay quienes opinan que tal narración sólo puede ser una

fábula, aduciendo para su falta de realidad el que en tales condiciones, o sea en hogar abierto, no se podría llegar a alcanzar la temperatura de 1.200 grados necesaria para obtener vidrio en los hornos, otros, por el contrario, han concedido a esta historia grandes visos de verosimilitud, pues JOSEPHO en el libro II, capítulo IX de "La guerra de los judíos" refiere cosas maravillosas de la arena de ese río Belo. Dice que en sus inmediaciones se halla una especie de valle de figura redonda, de donde se saca arena, que es inagotable e inmejorable para hacer vidrio. Y TÁCITO en el libro V de sus "Historias" explica que "el Belo desemboca en el mar de Judea, y que la arena de un cierto paraje de sus orillas se emplea para hacer vidrio, porque está mezclada con natrón, y el lugar de donde se saca, aunque pequeño, siempre la suministra". La explicación de esta última afirmación puede estar en que el viento llevase y acumulase constantemente en ese pequeño valle la arena de las alturas circundantes.

Después había de venir el desarrollo y perfeccionamiento en la obtención de tantos tipos de vidrio como actualmente se usan, con detalles y anécdotas como la de que hubo quien fué condenado a muerte por haber hallado el secreto de hacerlo maleable, aunque esto, a pesar de ser citado por distintos científicos, parece tener siempre su origen en una leyenda consignada por PLINIO que él mismo dice tiene más crédito que fundamento; y probablemente sea sólo consecuencia de haber tomado o presentado por vidrio otra materia distinta, a causa de su similar apariencia, como por ejemplo sucede actualmente con algunas de las sustancias plásticas ahora en uso.

De las historias y leyendas sobre los descubrimientos físicos, solamente mencionaremos las referentes a la Mecánica Física, como ya hemos indicado al principio: Siendo, de todas las partes de la Física, ésta, la elegida, no sólo por seguir el orden natural en que necesariamente deben estudiarse siempre, sino por ajustarnos a un criterio cronológico; y aunque quizá, precisamente por esta misma razón de ser la de más antiguo desenvolvimiento, es sobre la que menor número de historias y leyendas creemos existan, y nosotros hemos conseguido reunir hasta ahora; en cambio corresponde a la Electricidad el mayor número, por haberse desarrollado muy modernamente, en época en la que la historia ha sido ya mucho más detallada y ha contado con mayores medios.

Como descubrimientos casuales en Mecánica Física, de los que se pueda citar su historia o leyenda, se tienen los siguientes:

1. EL CENTRO DE GRAVEDAD: *Aristóteles* (350 a. J. C.)

Es evidente que desde muy antiguo habrían de fijarse los hombres en el peso de los cuerpos, aunque los conceptos a él referentes hayan pasado por muy variadas evoluciones.

Las primeras observaciones de hechos naturales que puede suponerse llevaron casualmente a la idea del centro de gravedad, y que habían de explicarse por intermedio de éste, se refieren a las realizadas unos 350 años antes de Jesucristo por ARISTÓTELES, aquel pilar básico de la Ciencia, que

pocos hubieran podido prever en un muchacho apocado y con escasez de palabras, más adelante convertido en el hombre de ideas geniales, debiendo citar entre éstas la de fundar la primera biblioteca y realizar el primer diccionario al ordenar alfabéticamente sus apuntes. Y ya entonces aparece la ingratitud como pago frecuente para los hombres de ciencia, pues a pesar de su sabiduría y de haber sido un magnífico maestro, hubo de sufrir incluso persecuciones por los poderosos que habían sido sus discípulos.

Aquellas fundamentales observaciones fueron las de que si un hombre sentado quiere levantarse, tiene que echar sus pies hacia atrás, o su cuerpo hacia adelante.

Poco tiempo después, en el siglo III antes de nuestra Era, es ARQUÍMEDES, a quien con razón se le ha llamado el fundador de la Física y de la Mecánica, el que da importancia al centro de gravedad con su "Tratado del equilibrio de los planos o de sus centros de gravedad", llegando a determinar los de algunas figuras planas.

Sigue avanzando el tiempo, y aunque en el siglo I de nuestra Era surge PLUTARCO con una teoría sobre la tendencia de las partículas materiales a agruparse alrededor de un centro, lo que le sirvió para explicar la forma esférica de la Luna, hay que esperar hasta la cuarta centuria para encontrar a PAPPO ocupándose nuevamente del centro de gravedad, así como de las condiciones de equilibrio de un cuerpo, pero llegando en éstas a falsas consecuencias.

Y nuevo transcurso de tiempo, esta vez aún mayor, pues hasta el siglo XVI no habían de lanzar GALILEO y KEPLER sus hipótesis sobre la gravitación, plenamente revolucionarias para su época, y que, con los estudios del suizo GULDIN, permitirían ya calcular la posición del centro de gravedad en cuerpos homogéneos de forma geométrica sencilla.

Véase lo muy relativamente moderno de este concepto, a pesar de ser aquellas observaciones casuales unas de las más antiguas de que se tiene noticia, y de la generalidad e importancia que tiene el centro de gravedad.

2. PRINCIPIO DE ARQUÍMEDES: *Arquimedes* (250 a. J. C.)

Una de las más conocidas leyendas, primeramente narrada por VITRUBIO, es la referente al descubrimiento del *Principio de Arquimedes*, allá por el año 250 antes de Jesucristo: Este científico siracusano, de tan gran ingenio como fecundo en teoremas, quizá sea uno de los primeros ejemplos de quienes han llegado a perder la vida por la Ciencia, pues, según cuenta PLUTARCO, en el momento de tomar los romanos por sorpresa la Ciudad que hacía tres años tenían sitiada, se dedicaba ARQUÍMEDES en plena plaza pública a resolver, sobre unas figuras que en la arena del suelo iba trazando, un problema geométrico cuya solución, a punto de ser hallada, le tenía entonces tan intrigado que, por tener fijos en aquellas figuras su ánimo y su vista, no sintió la invasión de los romanos ni la toma de la Ciudad: Presentósele repentinamente un soldado invasor que le buscaba, dándole orden de que le siguiese para llevarlo a presencia de su

jefe, el caudillo Marcelo; y, no queriendo obedecer sin antes resolver el problema y conseguir su demostración, se irritó el soldado, y desenvainando su espada, le dió muerte. Otros dicen habersele presentado ya el soldado romano con la espada desnuda en actitud de matarle, y que, al verle, ARQUÍMEDES le suplicó y rogó esperara un poco para no dejar inacabado y obscuro lo que estaba investigando; pero el soldado no sólo no atendió a tal ruego, sino que, tomando además esta actitud como una rebelión, le atravesó con su espada. Y aun hay quienes, contrariamente a estas anécdotas, sostienen haber sido ocasionada su muerte por la rapacidad de los soldados, que, al ver sus instrumentos de geometría, desearon apoderarse de ellos. El desgraciado resultado, que afligió extraordinariamente a Marcelo, es siempre el mismo; la muerte de ARQUÍMEDES, a pesar de las órdenes dadas por aquel caudillo romano para que se lo presentasen vivo, dada su admiración por aquel gran científico que "había infundido tal horror con sus inventos, en los soldados romanos, que lo mismo era poner mano sobre la muralla en una cuerda o en un madero, que empezaban a gritar que ARQUÍMEDES ponía en juego una máquina contra ellos, y volvían, en fuga, la espalda".

ARQUÍMEDES constituye también primordial ejemplo de la frecuente ingratitud por parte de los mismos compatriotas y mayor admiración de los extraños, como lo demuestra el que a pesar de haber utilizado su genial inteligencia para la obtención de grandes inventos, puestos al servicio de su Patria, no sólo para elevar científicamente su nombre, sino también para defenderla de sus enemigos e invasores, cuando a los ciento cincuenta años de su muerte llegó CICERÓN a Siracusa, y manifestó deseos de ver la tumba para rendirle póstumo homenaje, los siracusanos no sólo ignoraban su emplazamiento, sino que incluso negaban su existencia. Y fué el propio CICERÓN quien, al buscarla con interés, descubrió debía ser una sepultura que se encontraba totalmente descuidada, rodeada por un matorral y señalada por una piedra en la que, siguiendo el deseo de ARQUÍMEDES, hallábase grabada una figura formada por una esfera inscrita en un cilindro recto de base circular.

La leyenda sobre el casual descubrimiento de tan importante principio, se basa en que el rey Hieron quiso saber si su joyero había empleado totalmente la cantidad de oro que le había entregado para la construcción de una magnífica corona, o había tratado de engañarle sustituyendo parte del oro por plata u otro metal aun menos precioso; le habían ofrecido hallar la composición mediante una especie de análisis químico, pero ello llevaba consigo la destrucción, de una parte al menos, de aquella joya. Resistiéndose a esto, pero insistiendo en su duda, teníales ordenado a los sabios que le rodeaban continuasen pensando sobre tal asunto hasta encontrar una solución satisfactoria. ARQUÍMEDES, que era uno de los consultados, estando un día en el baño creyó notar que su cuerpo, o alguna parte de él, pesaba menos que cuando estaba fuera del agua; relacionando este hecho con aquella cuestión, vió la factible solución; y, en su loca alegría, se lanzó a la calle inmediatamente, aun sin vestirse, para comu-

nicar la grata nueva, gritando en el trayecto la conocidísima frase “¡Eureka! ¡Eureka!” (¡Lo he encontrado!). Otros autores dan como origen de este auténtico suceso, su observación de que la parte de su cuerpo sumergida en un baño completamente lleno, hacía derramar un volumen exactamente igual de agua. Sea una u otra la auténtica versión, la consecuencia fué llegar al enunciado de su famosísimo principio (o quizá mejor teorema) que tantas cuestiones explica: Lo que ya no hemos podido conocer es si las sospechas del rey fueron o no confirmadas.

3. LA FUERZA DEL AIRE COMPRIMIDO: *Ctesibio* (150 a. J. C.)

El conocimiento de la fuerza expansiva del aire comprimido, tan utilizada hoy en día para muchísimas aplicaciones, tiene un origen puramente casual; en efecto, a mediados del siglo II antes de J. C., el que luego había de ser célebre mecánico e inventor egipcio, CTESIBIO, asistía a la barbería de su padre, en donde se hallaba colocado un espejo móvil en altura, al cual iba unido el correspondiente contrapeso deslizante por el interior de un tubo. Este dispositivo, que sin duda ajustaba bastante bien, le permitió darse cuenta de la gran resistencia opuesta por el espejo a un movimiento rápido; y pensando en cuál pudiese ser la causa, llegó al descubrimiento citado.

También en este caso, como en el anterior, pasan muchos siglos, pues había de ser en el XVII cuando el inglés BOYLE y el francés MARIOTTE estudiasen plenamente el fenómeno y enunciaran la ley a que obedece; y aun transcurren dos siglos más hasta que en el XIX se empieza a utilizar industrialmente esa fuerza expansiva del aire comprimido.

A CTESIBIO se atribuye haber utilizado su descubrimiento para la construcción de una especie de escopeta de viento (aire comprimido); y tal caso sería uno de los primeros en los que una observación casual se aprovecha en seguida como arma mortífera. Pero sobre la invención de ésta hay otras varias opiniones, todas ellas atribuyéndolas a tiempos mucho más posteriores, hacia el siglo XVIII, ya que unos la atribuyen a NOLLET o a MUSCHEMBROECK por describirla en sus obras; otros a un tal MARÍN, vecino de Lisieuse en Normandía, que la presentó y ofreció a Enrique IV; y aun hay quienes suponen fué inventada por unos artífices holandeses cuyo nombre no dan.

Merece citarse, además, a CTESIBIO como inventor y constructor de una clepsidra o reloj de agua, muy curiosa no sólo por el dispositivo para que el líquido llegase a caer de su depósito a presión constante, sino por la sencilla forma de resolver el problema de que las horas se ajustasen a la manera de medirlas en aquella época. Pues sabido es que entonces el día y la noche se computaban por el tiempo transcurrido entre los instantes de orto y ocaso, o de salida y puesta del sol, y mientras éste estuviese respectivamente por encima o debajo del horizonte; y como fuese cual fuese la duración del intervalo correspondiente, se dividía en doce

horas o partes iguales, resultaban ser las horas diurnas bastante mayores en verano que en invierno, e inversamente para las nocturnas.

Créese que son de este mismo CTESIBIO otros muchos inventos sumamente curiosos, hoy en día atribuidos a HERON, de Alejandría, y que servían para fascinar a las gentes en aquellas antiguas y falsas ceremonias religiosas al permitir la realización de ciertos conjuros mediante la apropiada e intencionada disposición del "fuego sagrado".

4. LA RELACIÓN MATEMÁTICA ENTRE LOS SONIDOS: *Pitágoras*.

El descubrimiento de la relación matemática entre los sonidos se verificó en los albores de la Era Cristiana, y es debido a PITÁGORAS, sabio nacido en Samos, también perseguido al final de su vida, y fundador de una muy curiosa escuela en Cretona (Baja Italia), quizá la primera siguiendo un régimen que hoy llamaríamos "naturista" por alternarse los cantos, bailes y juegos con la meditación y el estudio. La intervención de la casualidad, llevándole al enunciado de tan importante ley, queda relatada por NICOMACO de la siguiente manera:

"Paseaba PITÁGORAS pensando en diversos problemas de Física, cuando llegaron a sus oídos los sonidos de diversos martillos sobre un yunque, que además de un cierto sonido fundamental, eran la cuarta, la quinta y la octava de aquél. Al acercarse intrigado a la fragua, pudo ver a varios obreros que martillaban un trozo de hierro, variando los sonidos con el tamaño de los martillos. Observó entonces que el que daba la octava pesaba la mitad del más pesado; el de la quinta, las $2/3$ partes, y el de la cuarta, los $3/4$. Vuelto a su casa, tomó cuerdas, las suspendió de puntos fijos, y en sus extremos libres colgó pesas en la proporción de los pesos de los martillos; y, haciéndolas vibrar, obtenía los mismos intervalos sonoros que los oídos en el taller del herrero."

Es muy posible lograrse conseguir PITÁGORAS, en su casa y con cuerdas, esos mismos intervalos sonoros oídos en la herrería sin más que variar los pesos tensores, aunque no debió ser exactamente en la forma de la cita anterior, quizá no bien redactada, pues si, como parece indicar, de cuerdas idénticas, incluso en longitud, se cuelgan pesos en aquellas proporciones, no aparecen tales intervalos; sí en cambio existen, cuando con pesos tensores idénticos, son las longitudes de las cuerdas las que están en las relaciones allí indicadas.

Pero lo indudable es que aquella observación casual fué el primer hallazgo y el fundamento de la Acústica científica, por inspirar a PITÁGORAS para llevar a cabo un cuidadoso e importante estudio de los sonidos, sobre todo introduciendo en esta cuestión las matemáticas, que a causa de ello experimentaron gran desarrollo. Incluso F. SHERWOOD TAYLOR le atribuye mucha más importancia, admitiendo que sea no ya sólo fundamental para la Acústica, sino "el primer esbozo cuantitativo de la Física científica, al parecer demostrar que las cifras están relacionadas con aquel noble órgano del alma que percibe la armonía".

5. EL PÉNDULO: *Galileo* (1583).

El isocronismo de las oscilaciones pendulares descubierto casualmente por GALILEO GALILEI en 1583, fué indudablemente una de las esenciales causas de que hoy pueda citarse tal nombre como uno de los fundamentales de la Física, ya que su padre, noble florentino, pero arruinado, lo había enviado a su lugar de nacimiento, Pisa, cuando contaba 17 años para que, en el "Estudio" o Universidad de esta población, siguiera la carrera de Medicina. Tenía 19 años de edad y, por tanto, llevaba ya cursados más de dos años de tales estudios cuando con motivo de una festividad acude a una solemne ceremonia religiosa que se verificaba en el Duomo o catedral de Pisa; y en un determinado momento, más observador que enfervorizado, distrae su atención las oscilaciones de una hermosa lámpara que lucía colgando de la bóveda y que hasta antes de la última guerra mundial allí mismo podía admirarse, y aun creemos exista. Tiene la sensación de que aun cuando la amplitud de la oscilación va disminuyendo poco a poco, el periodo o tiempo invertido en realizarla es siempre el mismo; trata de comprobarlo, y no teniendo a mano un reloj de arena o de agua, que eran los entonces empleados, recurre al genial procedimiento (ya utilizado antes por CARDANO) de medir la duración de la oscilación por comparación con sus propias pulsaciones sanguíneas. Se asegura así en lo posible de la verosimilitud de su observación, y en cuanto llega a su casa, quiere obtener la certeza, para lo cual cuelga de diversos hilos unas esferas de plomo, corcho, etc., y realiza mejores observaciones.

Es muy probable se fijase en la misma iglesia en otras lámparas que, por estar colgadas de puntos de distinta altura, tuviesen diferente longitud de cuerda y por ende otro periodo. Pero lo cierto es, no sólo haber hecho la antedicha observación, sino que en su casa realizó experiencias con péndulos de distinto peso, longitud, amplitud, etc., y que como consecuencia de todo ello llegó a enunciar en 1632 y 1638 las importantes leyes del péndulo. Ha de hacerse notar que él dió como existente el isocronismo para cualquier amplitud, cosa corregida en 1673 por HUYGENS, al demostrar sólo era válido para pequeños valores de la misma, y éste llegó hasta a investigar cuál debería ser la curva de oscilación para lograr el tautocronismo, o sea la independencia entre el periodo y la amplitud, encontrando ser la cicloide; pero este tipo de péndulo cicloidal, tan conveniente en teoría, resultaba impracticable no sólo por la gran dificultad de llegar a conseguir que el centro de gravedad del péndulo recorriese exactamente arcos cicloidales, sino porque además sería necesario dotar de la necesaria flexibilidad a su parte superior. Sin embargo, la indicada rectificación por HUYGENS a la idea del isocronismo que tuvo GALILEO, no le resta importancia a tan esencial descubrimiento, pues no sólo revolucionó la medida del tiempo por emplear ya el mismo GALILEO péndulos con tal objeto, sino también ideas tenidas hasta entonces como verídicas, originando nuevos estudios, conceptos, teorías y fórmulas que llegan, por ejemplo, a ser el fundamento de parte tan esencial cual es la Dinámica.

Parece ser que el descubrimiento le decidió a dejar la carrera de Medicina y dedicarse a la Física, continuando sus estudios con tal interés que hasta le valió ser llamado por sus condiscípulos "el "discutidor"; por las polémicas entabladas no sólo con ellos, sino hasta con sus profesores, en defensa de sus ideas; recuérdese la discusión con sus maestros sobre caída de los graves, en la que aprovechó la inclinación de la torre de Pisa para realizar una prueba experimental en favor de su teoría. Su propio mérito le lleva a ser nombrado profesor de aquel "Estudio" o Universidad pisana cuando tenía 25 años, y eso aun faltándole algunos títulos necesarios para ello que a ningún otro se hubieran dispensado.

Quién sabe si con el tiempo se arrepentiría de su cambio de carrera, a pesar de sus triunfos científicos, no sólo por lo que a la parte económica se refiere, pues mientras él cobraba como profesor 60 sueldos al año, los de Medicina cobraban 2.000, sino porque a pesar de haber sido un magnífico profesor y un verdadero protector y consejero leal para sus discípulos y para cualquiera que a él se acercase, fueron precisamente sus certeras y magníficas ideas científicas las que le ocasionaron persecuciones, vejámenes y hasta prisión, incluso por parte de su propia Universidad, en la que sólo pudo estar de profesor tres años.

Para que se vea la discrepancia existente en muchas cuestiones históricas, hemos de hacer notar que aun en historia tan conocida como esta del isocronismo pendular, en un libro bastante reciente se dice que la observación casual a que nos venimos refiriendo la realizó GALILEO no a los 19 años, cosa probada bastante fehacientemente por las fechas correspondientes, no muy antiguas por otra parte, sino a sus 80 años de edad; esto lleva consigo la contradicción de que habiendo vivido GALILEO de 1564 a 1642, o sea 78 años, mal pudo realizar descubrimiento alguno a los 80. Y aun queda más aumentada cuando allí mismo se dice que "*algunos años más tarde*", siendo ya muy anciano, proyectó un reloj de péndulo cuya invención no fué perfeccionada hasta 1656 por HUYGENS".

Ya se ha hecho resaltar la importancia capital de este descubrimiento de GALILEO, por ser el fundamento de la medida del tiempo; pero GALILEO no atinó a resolver el problema de eliminar el amortiguamiento de las oscilaciones, y por consiguiente su detención al cabo de un cierto tiempo, como consecuencia de la resistencia del aire. Fué HUYGENS quien en 1657 consiguió el entretenimiento de las oscilaciones mediante el empleo del clásico dispositivo de una pesa, pues es muy dudosa la opinión de quienes sostienen que cuarenta años antes que HUYGENS, o sea en 1612, fuese SARTORIUS quien construyese un reloj de péndulo. Y aun ha llegado FONTSERÉ, en la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona, a solicitar para España la prioridad de tan esencial mecanismo, fundándose para ello en que en el Museo del Parque de la Ciudadela de Barcelona existe un reloj de hierro cuya historia afirma fué construido en 1575 y 1576 por los artistas holandeses SIMÓN NICOLAU y CL. OLSEN, residentes en aquella población española, para estar colocado a partir de 1577, y hasta ser llevado a dicho Museo, en el campanario de la Seo de Barcelona, como lo prueba

la inscripción grabada sobre la puerta gótica del "cuarto del reloj" de dicho campanario; de ser cierta esta versión, es indudable que se había precedido en cuarenta años al pretendido SARTORIUS y en ochenta a HUYGENS; pero además incluso se precedía en seis años al descubrimiento de GALILEO, con lo cual se lograría no sólo la total prioridad hispano-holandesa, sino confirmar la opinión de quienes sostienen que toda la anterior historia sobre el péndulo de Galileo es "sumamente pintoresca, aunque muy dudosa" (Brisson).

Quizá la consideración de HUYGENS como inventor del reloj de péndulo no sea más que una generalización de su invento del "reloj oscilatorio" o con muelle espiral, verificado en 1673 y construido un año después en colaboración con el relojero francés THURET.

6. SE HACE PATENTE LA NATURALEZA VIBRATORIA DEL SONIDO: *Galileo* (?)

Se ha llamado a GALILEO el fundador del método experimental y, en efecto, sus teorías e investigaciones tenían esa orientación como base: Pero de los descubrimientos que realizó no sólo tuvo carácter de casual el anteriormente citado, primero suyo, sino que también goza de tal el sencillo experimento siguiente, citado por el mismo GALILEO en sus "Diálogos sobre la mecánica", y quizá repetido luego por muchos de nosotros en alguna sobremesa familiar y animada.

La experiencia consistió en pasar el dedo, algo humedecido, por el borde de un vaso parcialmente lleno de agua, consiguiéndose así producir un cierto sonido y apareciendo unas ondas en la superficie del agua mientras el vaso vibraba, con lo cual se había puesto de manifiesto, casualmente por primera vez, la naturaleza vibratoria del sonido y su propagación ondulatoria. Y quedaba comprobada la íntima relación entre aquellas ondas y dicha naturaleza, pues apretando el vaso con cierta fuerza se lograba que simultáneamente pasase la nota a ser la octava de la anterior y las ondas a verse en doble número al intercalarse otras en el centro de las antes existentes.

Probablemente fué esta experiencia la que le llevó a conseguir hacer visible gráficamente que el tono o altura de un sonido dependía de la frecuencia de la vibración; para ello, raspando con un afilado hierro sobre una placa de bronce o latón, al producir una nota musical quedaban sobre la susodicha placa una serie de finas líneas, que correspondían a las vibraciones verificadas, siendo la separación entre aquéllas tanto menor cuanto más elevado era el sonido producido.

7. LAS LEYES DE LOS MOVIMIENTOS PLANETARIOS: *Kepler* (1609).

En el hallazgo de las leyes de los movimientos planetarios, sobre todo de la primera, intervino la casualidad en forma decisiva y reiterada; y además se da el caso de que JUAN KEPLER, que como todos sabemos fué quien las encontró y les da su nombre, ha sido de los sabios más desgra-

ciados y menos favorecidos por la suerte durante toda su vida, salvo en esa ocasión, quizá queriéndole compensar con ello de todas sus incontables contrariedades. Basta recordar que aquel débil y enfermizo niño de prematuro nacimiento (fué sietemesino, como NEWTON), hijo de padre noble pero borracho y arruinado, madre sin cultura y alejada de sus deberes, y hermanos de mal genio y cruel comportamiento hacia él, estuvo sometido muy pronto a fuertes trabajos agrícolas y a servicios inadecuados en la taberna de su padre, que es natural le privasen de juegos, alegrías y enseñanzas propias de la infancia, que para él transcurrió en un pleno martirio; pues incluso la viruela había dejado sus marcas en el rostro, dándole aspecto de imbecilidad.

Sin embargo, a todo se sobrepuso su afán por aprender y su vocación por las matemáticas, consiguiendo llegar a ser profesor de esta materia en Gráz (Austria). Pero poco había de durar su felicidad, no sólo por su desgraciadísimo matrimonio, sino porque en 1596 sufre persecución y condena por la Facultad Teológica protestante de Tubinga a causa de sostener la hipótesis heliocéntrica, viéndose obligado a abandonar el cargo, buscando refugio y apoyo en una Orden católica a pesar de su discrepancia religiosa, y yendo a parar finalmente junto al astrónomo TYCHO-BRAHE que aunque fué quien en definitiva le había de proporcionar su magnífico triunfo, mientras vivió, y sin duda a causa de sus profundas diferencias de carácter, lo trató desconsideradamente y con retribución miserable. Al heredar su puesto de astrólogo en la Corte Imperial de Rodolfo II de Praga no mejora su posición económica, pues como el mismo KEPLER decía "mi sueldo es brillante, pero como las cajas nacionales están vacías pierdo mi tiempo en la puerta del cajero, mendigando". Sigue siempre la desgracia acompañando su vida, ya que la muerte le arrebató casi todos los hijos de los doce que había tenido; su primera mujer, de carácter irascible, murió loca; su madre es acusada de brujería "por tener frecuentes entrevistas con el diablo y hacer morir a los cerdos del vecindario, sobre los cuales hacía paseos nocturnos" (sic); y él mismo muere, cuando sólo tenía 22 florines, en el transcurso de un viaje realizado para tratar de cobrar los 29.000 que suponían sus atrasos, habiendo tenido que dedicarse para poder vivir a redactar pequeños almanaques y horóscopos.

No parece que esta vida tan ligeramente reseñada hubiese de ser propicia al trabajo y la investigación. Sin embargo, al heredar en 1601 el cargo de TYCHO-BRAHE y sus papeles "con el detalle de todas sus observaciones", quiso comprobar el sistema heliocéntrico, ideado por COPÉRNICO, del que llegaba a decir "yo lo declaro como verdadero en lo más profundo de mi alma y contemplo su belleza con increíble y embriagador deleite". Para efectuar su comprobación reducía las posiciones aparentes observadas por TYCHO-BRAHE a las reales que corresponderían a un tal sistema heliocéntrico. Ahora bien, sabido es que los astrónomos de los siglos XVI y XVII continuaban con la hipótesis griega de ser los astros seres perfectos, y, siendo desconocida la causa de sus movimientos, se inclinaban a creer eran dirigidos, en su magnífica ordenación, por algún oculto

agente semidivino (genio o ángel); fruto de la conjunción de tales cualidades, debíase obtener un movimiento también perfecto, es decir, con velocidad constante y cuya trayectoria fuese una circunferencia, por ser ésta la curva ideal, con la más completa simetría. Como muchas veces se veía claramente que el movimiento real no cumplía estas condiciones, para no salirse de ellas idearon la teoría de los epiciclos, según la cual un punto ideal efectuaba aquel movimiento alrededor del sol, sirviendo a su vez de centro de sucesivos y análogos puntos ideales, al final de cuya serie, más o menos larga, era el propio astro el que se movía, siempre conservándose ese tipo de movimiento circular uniforme.

KEPLER fué aplicando aquellos datos a dieciocho sistemas de tal tipo que sucesivamente fué imaginando; pero siempre llegaba a encontrar discrepancias de posición, incluso de 8 minutos, francamente inadmisibles dada la precisión de hasta 1 minuto conseguida en aquellas medidas efectuadas por TYCHO-BRAHE, que si no fué un buen teórico, sí había sido un incomparable observador. Entonces tiene la feliz idea de proceder inversamente, o sea dibujar la trayectoria, valiéndose de las observaciones realizadas; y es así, al cabo de ocho años de pacientes e incansables complicados cálculos, realizados sin intermedio de tablas de logaritmos ni ningún otro medio auxiliar de cálculo, cuando Dios quiere premiarle su constancia haciéndole encontrar que la trayectoria, en contra de lo previsto, era una elipse en uno de cuyos focos se encontraba el sol, enunciado que constituye la primera ley publicada en su famoso libro "Nova Physica coelestis tradita Commentariis de stella Martis, 1609". Se había llegado así a que el círculo y la esfera cediesen su puesto a la elipse y al elipsoide, o sea a ser sustituida una curva o superficie singulares por la elipse y el elipsoide respectivamente, lo cual implica un mayor grado de generalización ya que aquéllas sólo son un caso particular de éstas.

La presencia de la casualidad en este hallazgo creemos es indudable, pero queda mucho más puesta de manifiesto si se tiene en cuenta haberse operado con observaciones de Marte, cuya trayectoria tiene gran excentricidad, y también el que los no perfectos instrumentos empleados por TYCHO-BRAHE, aun siendo de los mejores que entonces existían, le impidieron ver las perturbaciones producidas en las trayectorias por los otros planetas, con sus atracciones, pues hubieran enmascarado y falseado el resultado de tal modo que jamás hubiera podido hallarlo.

La segunda ley, o sea la referente a la constancia de la velocidad areolar de los planetas, fué publicada al mismo tiempo que la primera, y es consecuencia de la determinación de las excentricidades de las órbitas y de las velocidades de los planetas; una vez encontrada sospechó su generalidad, que en seguida fué comprobada por la aplicación a todas las observaciones de TYCHO-BRAHE. NEWTON había de ser quien, más tarde, demostrase que esta segunda ley era consecuencia necesaria de las condiciones dinámicas del movimiento de los planetas.

Halladas así estas dos primeras leyes, tuvo KEPLER la genial intuición de que quizá pudiera haber alguna relación entre las distancias de los planetas al Sol y la duración de sus revoluciones, y según él mismo re-

fiere ("Harmonices mundi", sect. V, pág. 189), empezó a comparar unas y otras, continuando sus pacientísimos cálculos nueve años más; durante todo este tiempo comparaba los valores, sus raíces y sus potencias, probando hasta un centenar de hipótesis basadas en sus profundos conocimientos matemáticos, teniendo que ir las desechando sucesivamente hasta por fin encontrar casualmente premiada su constancia cuando el 15 de mayo de 1618 pudo enunciar la tercera ley dando la constancia de la relación entre los cuadrados de los periodos y los cubos del semieje mayor de su órbita. Fué tal el arrebató de satisfacción por este hallazgo que al principio no se fiaba de la exactitud de tal resultado, temiendo haber sufrido errores, como ya le había sucedido anteriormente en algunos otros cálculos, cosa nada de extrañar dado el número y condiciones en que los realizaba.

Verdaderamente, aun hubiera sido mucho mayor su sorpresa y su satisfacción si hubiera podido ver que estas leyes al parecer tan sencillas, fruto de diecisiete años de trabajos ininterrumpidos, unidos a la casualidad, permitirían luego a NEWTON enunciar la ley de gravitación universal, aun mucho más importante y general que aquellas.

Sólo a título de curiosidad hemos de citar otra ley, enunciada por KEPLER en 1596, cuando tenía 25 años, en su escrito "Mysterium cosmographicum", como consecuencia de los cálculos que ya llevaba hechos. Según ella: "La órbita de la Tierra suministra la esfera que constituye la medida de todas las demás; si a ella circunscribimos un dodecaedro, la esfera que envuelva a éste, contiene la órbita de Marte; circunscribiendo a ésta un tetraedro, la esfera de la órbita de Júpiter lo envolvería a su vez; ahora sería un cubo el que la circunscribiría, quedando asimismo inscrito en la órbita de Saturno. Por otra parte, al inscribir en la esfera de la órbita terrestre un icosaedro, la esfera inscrita en él corresponderá a la órbita de Venus; y ésta envuelve a un octaedro, que a su vez lo hace a la órbita de Mercurio".

Quedaban así relacionados los cinco cuerpos regulares de los pitagóricos y los seis planetas de COPÉRNICO entonces conocidos. Esta ley fué de capital importancia para el porvenir científico de KEPLER, ya que TYCHO-BRAHE, al conocerla, pensó había encontrado "un compañero en busca de la verdad", y en seguida invitó a su autor a reunirse y trabajar con él, iniciándose con este motivo la colaboración que había de llevarle a tan gloriosa fama. Y ha de señalarse que la susodicha ley no sólo resultaba únicamente aproximada, sino que al descubrirse nuevos planetas quedó completamente fallida la generalidad e importancia que se le querían atribuir.

Cuando KEPLER la enunció, era partidario decidido de la creencia, entonces existente, de que Dios había ordenado el Universo con una perfección representada por la circunferencia y la velocidad uniforme. Y de ahí, que el enunciado de la antedicha ley, precisamente la falsa, la que no había de darle gloria ninguna, por proporcionar con esas relaciones entre las órbitas y los cuerpos regulares una mayor extensión a aquella idea, le produjo, paradójicamente, mucha más satisfacción y alegría que el hallazgo de las otras tres leyes reunidas, las que habían de hacer inmortal

su nombre. Como dice DAMPIER, "KEPLER estimó que esas relaciones entre las trayectorias de los planetas y los cuerpos regulares eran como una nueva armonía en la música de las esferas, y consideraba, lo mismo que PLATÓN, que la causa de que las distancias planetarias se hallasen ligadas así, era que la labor creadora de Dios se inspiraba siempre en la perfección geométrica". Bien podemos afirmar hoy día no ser necesaria esta última para reconocer y admirar la infinita sabiduría, y perfección, en la ordenación de todas las cosas debidas a tan excelso Creador.

Y es sorprendente advertir que justamente fué KEPLER, con sus leyes, quien anuló totalmente aquella antigua creencia, pues aunque aun subsista una velocidad uniforme, es la areolar, y no la lineal entonces admitida.

8. LA MÁXIMA ELEVACIÓN DEL AGUA POR VACÍO: *Los fontaneros de Florencia* (1630).

Conocidísima es la siguiente leyenda que nos lleva a otro descubrimiento casual: En 1630, el Gran Duque de Florencia Cosme de Médicis encargó a sus fontaneros la construcción de una bomba aspirante, que entonces llamaban atractiva, para la elevación de agua en una altura de 50 a 60 pies (16 a 19 metros); por ser tales aparatos conocidos desde 180 años antes de Jesucristo, les pareció se podría conseguir fácilmente con sólo construir muy esmeradamente una de tipo corriente; pero cuando llegó el momento de hacerla funcionar, solamente se elevó el agua hasta unos 32 pies, o sea aproximadamente 10,33 metros.

Achacado esto a deficiencias de construcción, verificaron nuevos intentos con bombas cada vez más cuidadosamente construidas; y como jamás pudieron hacer pasar el agua de aquella altura, llegaron a pensar que tal límite no debía ser ocasionado por imperfección del mecanismo, sino por corresponder a un hecho natural.

La elevación del agua, al hacerse el vacío, tenía entonces muy clara justificación por aquella hipótesis del "horror al vacío" de la Naturaleza, en virtud de la cual, existiendo esa aversión natural a todo espacio vacío, en seguida tendía a ser llenado con alguna materia, siendo los gases y los líquidos los que más fácilmente se prestaban a ello; esta hipótesis era de las que entonces parecían ser indiscutibles, pues habiendo varias que mutuamente se apoyaban, resultaban así aparentemente comprobadas. Pero, no quedando entonces justificada esa máxima altura posible, es muy natural recurriesen a GALILEO en demanda de explicación, quien hubo de contestarles que si así ocurría, sería porque "el horror al vacío de la Naturaleza debía tener sus límites, y que por lo visto no alcanzaba más que a 32 pies"; pasado ese límite, aquel horror se convertía en indiferencia, reconciliándose la Naturaleza con el vacío, o al menos sufriendo ese defecto sin quejarse o manifestarlo en forma alguna. Se cree que al dar esa irónica medida de tal supuesta propiedad de la Naturaleza, quiso poner de manifiesto la ignorancia existente sobre muchos fenómenos y propiedades.

Debe tenerse presente que la pesantez del aire era conocida desde muy antiguo, pues ANAXÁGORAS, 500 años antes de Jesucristo, ya decía que el

aire era algo material; EMPEDOCLES, 400 años antes de nuestra Era, explicaba la respiración por la penetración del aire en los pulmones a causa de su peso, e igual teoría sostenía también ASCLEPIADES, citado por PLUTARCO; y también GALILEO pensaba que el aire pesaba, como lo prueba el que intentase pesarlo, aunque no llegó a conseguirlo. Pero no acabó de relacionarse aquella máxima altura del agua con la pesantez del aire, y por tanto dar satisfactoria explicación a aquel hecho, hasta 1643, o sea trece años después de observado, siendo TORRICELLI el autor de la idea y VIVIANI el que realizó las experiencias comprobatorias. Hay quienes suponen que el propio GALILEO relacionó ambas cuestiones, y hasta efectuó experiencias en su casa con tal fin, pero ni está plenamente demostrado, ni, aunque sea cierto, llegó a comprobarlo; y aun en el supuesto de tal idea de GALILEO, existiría la posibilidad de que él mismo informase a su discípulo TORRICELLI sobre esta opinión nacida en su mente.

Pero, en definitiva, es a TORRICELLI a quien se debe atribuir que la hipótesis del horror al vacío se empezase a derrumbar ya que, al efectuar experiencias con mercurio, encontró que la máxima altura en el tubo era de 28 pulgadas o sea de unos 76 centímetros. Resultaría así medido aquel horror al vacío por 32 pies o 28 pulgadas (10,33 metros o 76 centímetros aproximadamente), según cual fuese el líquido empleado; y, al desechar ese absurdo, tuvo ya la idea de que tales resultados debían ser explicados como lógica consecuencia de un puro equilibrio. Por último intervino PASCAL con su tratado "Del equilibrio de los líquidos" publicado en 1646, demostrando claramente que tales efectos eran verdaderamente debidos a la presión del aire atmosférico, y dando así el golpe de gracia al tantas veces citado horror al vacío de la Naturaleza.

Descubierto el barómetro por TORRICELLI, todos los físicos quisieron repetir el experimento y tener en su laboratorio la columna barométrica de mercurio, por la novedad y simplicidad de su realización; luego, la observaban a menudo y así, también casualmente, pudieron ir advirtiendo las variaciones de altura que se sucedían en la antedicha columna, y poco a poco se llegó a la conclusión de haberse obtenido un nuevo instrumento meteorológico.

Habíase llegado con todo el proceso anterior a tener un espacio vacío en la vulgarmente llamada "cámara barométrica"; pero en realidad no se llegó a tener hecho el vacío en un recinto cualquiera, hasta ser inventada la bomba neumática en 1650 por el sumamente ingenioso y laborioso OTTO DE GUERICKE, burgomaestre de Magdeburgo, su ciudad natal, quien la describe en un tratado impreso en latín titulado "Nova experimenta Magdeburgica de vacuo et spatio", y que ya desde 1632 venía haciendo experiencias con tal fin, habiendo empezado con un tonel y una bomba hidráulica de las "atractivas" antes citadas. Los experimentos realizados con su bomba neumática le hicieron en seguida extraordinariamente famoso; pero a pesar de ello no han faltado quienes le han regateado la gloria de tal invento, achacándoselo a BOYLE, por los perfeccionamientos que introdujo en tal aparato, ayudado por PAPIN, y el uso tan frecuente y fructífero que

hizo de la máquina neumática; fué tal la importancia concedida a BOYLE, que por mucho tiempo el vacío obtenido con la máquina neumática se llamó "vacío de BOYLE", quedando así una vez más, en la Ciencia, obscurecido el nombre del verdadero inventor.

9. LA GRAVITACIÓN UNIVERSAL: *Newton* (1666).

Es autor de la ley de gravitación universal, como todos sabemos, el célebre matemático y físico inglés ISAAC NEWTON, cuya larga vida tan fecunda fué para la Ciencia como discutidísima por su carácter y cualidades, e interesante por sus detalles, desde su prematuro nacimiento, hasta su enconadísima discusión con LEIBNITZ en su vejez; pasando por aquella curiosa anécdota referente a que habiendo sido nombrado por la Universidad para que la defendiese y sostuviera en el Parlamento, por haberlo hecho anteriormente en forma inmejorable frente al Rey Jacobo II, cuando se vió en aquel ambiente político, sólo una vez llegó a pedir la palabra, y fué para solicitar que un ujier cerrase una ventana.

NEWTON forma parte del grupo de genios que no han contado, ni dejado escrita, ninguna aclaración a la forma utilizada para obtener alguna ley o fenómeno, llegando sólo a decir en una ocasión, cuando era interrogado en tal sentido, y como única explicación, que "pensando siempre en ello". Por tanto, no puede saberse a ciencia cierta si es verídica o no la leyenda muy conocida según la cual dicha ley tiene un origen puramente casual. Quienes defienden esta circunstancia, entre los cuales parece ser el principal propagandista VOLTAIRE, la basan en que cuando NEWTON tenía 23 años, o sea en 1666, hubo de abandonar la Universidad de Cambridge, en donde estudiaba, al ser cerrada temporalmente por haberse declarado allí una epidemia de peste bubónica. Vuelve a Woolsthorpe, su campestre lugar de nacimiento, por residir allí su madre en una pequeña granja, y en donde sólo podía dedicarse a cuestiones teóricas, pues la no existencia de laboratorios le impedía realizar experiencia alguna. Y es entonces cuando dicen que al ver caer una manzana de un árbol, su inteligencia le indujo a pensar sobre la causa de tal hecho, para de allí pasar a la susodicha ley de gravitación universal, relacionando las leyes de caída de los cuerpos dadas por GALILEO, las de movimientos astronómicos de KEPLER y la de la fuerza centrífuga de HUYGENS.

Otros, por el contrario, sostienen que su razonamiento para llegar a tan gigantesca y fundamental conclusión partió de la observación de que cuando un cuerpo gira alrededor de un punto tiende a continuar en cada momento, por su inercia, en línea recta, y si sigue una trayectoria circular es porque algo le lleva hacia el centro; es el caso de la cohesión de la cuerda en una honda. Luego si los planetas se movían en curvas cerradas, debía existir alguna ligadura (atracción) entre ellos y el Sol, y en general entre todas las partículas de materia. Estos, que niegan aquella circunstancia casual, quizá sean los que estén en lo cierto, pues alegan varias y fuertes razones, cuales son, por ejemplo: darse la circunstancia de que

ese mismo ejemplo de la manzana es citado por KEPLER en sus escritos, leídos y estudiados por NEWTON; que en realidad no sería necesaria aquella caída casual para llevar a su imaginación hacia tal asunto, por ser entonces cuestión muy de actualidad y discusión entre los físicos la de la atracción de los cuerpos; y, por último, los veinte años transcurridos desde tal observación hasta la publicación, el 5 de julio de 1686, de sus *Principios*, bajo el nombre de "*Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*" (Principios matemáticos de la Filosofía natural), en tres tomos, de los cuales los dos primeros sólo servían para establecer los conocimientos matemáticos necesarios para tal teoría, siendo en el tercer tomo donde realmente la exponía, tratando de explicar con ella muchos fenómenos. Este tercer tomo, titulado "*De Mundi Systemate*", estaba inicialmente escrito bajo forma axiomática según la filosofía de entonces; pero luego, para hacer más comprensible su teoría, al volverla a publicar en 1713, le dió forma más matemática y la amplió considerablemente; y aun tuvo esta obra varias ediciones más, por ejemplo en 1726, un año antes de la muerte de NEWTON.

Este retraso de veinte años en la publicación lo justifican quienes creen en la intervención de la manzana, porque parece que NEWTON desconfió de la veracidad de su ley cuando quiso comprobarla aplicándola a los movimientos planetarios, para lo cual utilizó una mala medida de la longitud del arco de meridiano terrestre, y, como es lógico, llegó así a un falso resultado, que le hizo abandonar su idea. Más tarde, cuando pudo utilizar la magnífica medida realizada por PICARD de aquella magnitud, volvió a efectuar el cálculo con resultado plenamente satisfactorio y confirmatorio.

Esa teoría, que había de dar el concepto del mundo, fué acogida con indiferencia y prevención, pues hasta el propio HUYGENS la calificó de "absurda e indigna de ser tenida en cuenta"; incluso entre sus connaturales se propagó muy lentamente, consiguiéndose sólo al principio, en la propia Inglaterra, dos o tres seguidores, por ser entonces las teorías de LEIBNITZ y DESCARTES las que imperaban; y precisamente este último había negado la virtud atractiva general para todos los cuerpos, citada ya antiguamente, e incluso establecida por KEPLER en forma algo vaga y asimilándola al magnetismo, y que otros científicos, tales como BORELLI, HOOKE, HALLEY, etc., siguieron; se basaba para tal negación en haberse considerado la atracción como una cualidad oculta, tipo éste de propiedad que DESCARTES no sólo no quiso admitir, sino, por el contrario, desterrar para siempre, como lo prueba aquel párrafo de su carta a BENTLEY, donde le decía "que la gravedad sea innata, inherente y esencial a la materia, de suerte que un cuerpo pueda actuar sobre otro a distancia, a través del vacío, y sin ningún intermediario que transmita esta acción o fuerza del uno al otro, es para mí un absurdo tan grande que se me hace imposible que un hombre capaz de tratar materias filosóficas pueda incurrir en él". Es gran mérito de NEWTON haber restablecido esta teoría, enunciando matemáticamente la ley y demostrándola, con lo que "la armó de una fuerza de que no la creía capaz" según frase de FONTENELLE.

Parece ser que NEWTON no atribuyó a su hipótesis todo el alcance físico que había de tener, incluso como verdadera causa de la gravedad, si atendemos a sus frases: "me valgo indistintamente de las voces *impulsión*, *atracción* y *propensión* hacia un cuerpo porque considero a estas fuerzas matemáticamente y no físicamente; por lo que guárdese el lector de creer que yo haya querido designar con estas palabras una especie de acción, de causa, o de razón física; y cuando digo que los centros atraen, cuando hablo de sus fuerzas, no ha de pensar que haya querido atribuir fuerza alguna real a estos centros, que considero como puntos matemáticos" ("Princ. Mathem. Philos. Mat.", pág. 7 en la edición de París de 1759).

Mucho se ha escrito sobre el establecimiento de esta ley, dando sus precursores e incidencias, incluso indicando la influencia que pudieran tener las consultas e intercambio científico de HALLEY con NEWTON para llegar a convencer a éste sobre la publicación de su gran tratado. Pero todo este detalle se saldría ya del objeto de nuestro trabajo.

10. LA ESFERICIDAD DE LA TIERRA: *Parménides* (500 a. J. C.)
11. MEDIDA DEL RADIO TERRESTRE: *Erathóstenes* (250 a. J. C.)
12. VARIACIÓN DEL PERÍODO DEL PÉNDULO CON LA LATITUD (ACHATAMIENTO DEL GEOIDE): *Richer* (1672).

Hemos alterado el orden cronológico seguido, para reunir estas tres historias, tan íntimamente relacionadas entre sí, a pesar del tiempo que las separa, pues gracias a ellas se ha llegado al definitivo conocimiento de la forma de la tierra. Extraordinariamente extravagantes y grotescas fueron las primeras ideas, sobre cómo debía ser, para conseguir explicarse sus habitantes tanto lo que veían, como lo que conocían por las referencias de quienes les decían haberlo visto, aunque muchísimas veces estas referencias eran fruto únicamente de la fantasía más desbordada o de sueños figurados luego realidad. Así, se la figuraron como un espacio cóncavo análogo al hueco interior del casco de un buque, como un huso alargado, como una enorme columna, como un gran disco, etc.

No nos pueden chocar estas falsas ideas, cuando en el siglo XVI aun creían en la existencia de hombres con cabeza de animales, o con ella bajo sus hombros, o con doble cabeza, etc., como lo demuestran no sólo textos de firmas que parecían solventes, sino incluso algunos grabados de aquella época representando tales absurdos.

La primera idea sobre la esfericidad de la tierra se debe, según ARISTÓTELES, al filósofo griego PARMÉNIDES, unos cinco siglos antes de la Era Cristiana, y deducida por la observación casual de la sombra terrestre en los eclipses de Luna; podría decirse que, físicamente, solamente por esto puede citarse a tal filósofo, pues si se descartan sus conocimientos en esta rama de la Ciencia habría de señalársele como plenamente anticientífico, por sus absurdas teorías que implicaban un completo desprecio a los estudios físicos: Así, por ejemplo, el mundo no era para él más que una

mezcla de luz y obscuridad, calor y frío, fuego y tierra, etc., es decir de cualidades o magnitudes inversas.

Adoptada la idea de la esfericidad, la primera medida del radio terrestre fué realizada 250 años antes de J. C., por el astrónomo griego ERATHÓSTENES, en Alejandría, a donde había sido llamado por PTOLOMEO. Aquel sabio, por casualidad, pudo observar que el día del solsticio de verano, el Sol iluminaba a mediodía el fondo de los pozos existentes en Siena, cerca de Etiopía (donde parece ser existe allí hoy día la ciudad de Assouan); tal hecho requería estar el Sol en el cenit de aquel lugar; pero en tal momento ese astro, tan fundamental para nuestra existencia, estaba a 7 grados 12 minutos del cenit de Alejandría, según pudo deducir midiendo la sombra de un gnomon o larga varilla vertical; de ambos datos pudo sacar en consecuencia que la diferencia de latitudes entre los antedichos lugares era la ya mencionada de $7^{\circ} 12''$, admitiendo estar las dos ciudades en el mismo meridiano, y aunque esto no es cierto, introduce pequeño error por serlo también su diferencia de longitudes (19°). Como por otra parte se había realizado en la época de PTOLOMEO un catastro riguroso de toda la parte cultivada en el borde del Nilo, hasta el alto Egipto, por un buen conjunto de agrimensores, se tenía también una buena medida de la distancia entre aquellas dos ciudades, que resultaba ser de 5.000 estadios; y, por lo tanto, se disponía así de los datos necesarios para calcular como valor del grado terrestre el de 694,4 estadios; y teniendo en cuenta que un estadio egipcio equivalía a 600 pies, y el pie egipcio a 27 centímetros, se llega a encontrar para valor del meridiano terrestre 40.500.000 metros, resultado plenamente sorprendente por su aproximación al valor hoy admitido y que da gran mérito a ERATHÓSTENES, si se tienen en cuenta los medios de medida entonces utilizados.

Inmediatamente inician POSIDONIO y el propio PTOLOMEO la gran serie de medidas de arcos de meridiano, que habían de ser realizadas, por muy distintos operadores, en muy variados lugares, y durar hasta fines del siglo XVII, con tal diversidad de valores obtenidos que la confusión e incertidumbre sobre cuál fuese el verdadero no podía ser mayor hasta dicha fecha.

De esta serie de medidas nos parece curioso hacer resaltar dos, por sus particularidades: Una, es la realizada en 1550 por el médico francés FERNEL que, por su propia iniciativa y únicamente con sus particulares medios, sin apoyo alguno, ni del Estado, ni de entidad o persona alguna, mide la distancia entre París y Amiens, sirviéndose para ello de un odómetro (Brisson) u hodómetro (Lamer), o sea un dispositivo midiendo las vueltas dadas por la rueda de su carruaje, es decir lo que hoy llamaríamos un taxímetro, aunque apareciendo en el marcador la distancia y no el precio. En realidad el odómetro parece ser un instrumento muy antiguo, pues ya VITRUVIO al referirse a él ("Arquitect." lib. 10, cap. 14) lo citaba como una máquina antigua, y se componía de sucesivas ruedas dentadas que avanzaban un diente cuando la del carruaje, o la inmediata anterior, giraba una vuelta completa, obligadas por un solo diente prominente

llevado por cada una: el número de vueltas de la última rueda se contaba gracias a sendas piedrecillas dejadas caer en un depósito, de las varias convenientemente alojadas en ciertas cavidades. Conocidos los radios de la rueda del coche y de los engranajes, fácil, aunque algo incómodo, era conocer el camino recorrido contando las piedrecillas caídas al depósito durante el viaje. Esta medida no sólo resulta importante por este dispositivo, sino porque se obtuvo una precisión verdaderamente magnífica, pues el valor obtenido de 57.070 toesas para valor del grado concuerda extraordinariamente con los que más tarde se hallaron de 57.060 toesas en operaciones muchísimo más largas y costosas y con instrumentos mucho más perfeccionados.

La otra medida que queremos citar es la realizada en 1615 por el sabio holandés WILLEBRORD SNELLIUS, profesor de Matemáticas en la Universidad de Leyden, a quien se debe la fundamental fórmula de la dióptrica, dando en el año 1625 el índice de refracción por la relación entre las cosecantes del ángulo de refracción y de incidencia, redescubierta por DESCARTES hacia 1626 ó 1627, haciendo ya intervenir los senos en la forma conocida corrientemente, cuya coincidencia dió origen a grandes y enconadas polémicas al haber quienes acusaron a DESCARTES de plagio. Se debe también a SNELLIUS, y por eso lo citamos aquí, la invención y aplicación por primera vez del método trigonométrico o de cadena o red de triángulos para medir un arco de meridiano, que es el actualmente seguido; él lo aplicó para medir la distancia en su país natal entre Alkmaar y Berg-op-Zoom, pero por grandes errores cometidos en la medida, el resultado de 55.021 toesas es francamente rechazable.

No podemos por menos de hacer resaltar la sorprendente diferencia observable al parangonar ambas medidas: En la primera, con un mal método y aparatos deficientes, se obtiene un magnífico resultado, mientras el de la segunda es inadmisibles a pesar de los buenos instrumentos y del extraordinario mérito de inventar y utilizar un método que ya no se había de abandonar. Es una de las muchas paradojas presentadas por la experiencia, y la vida, originada en este caso porque la casualidad hizo se compensasen o no los errores de dichas medidas.

Tal era el estado de esta cuestión cuando el rey Luis XIV de Francia funda la "Academie Royale des Sciences" en París. Sus primeros ilustres miembros quisieron corresponder a tal honor realizando alguna medida o experiencia científica importante, y pronto llegaron a la conclusión de que nada mejor podía hacerse que conseguir dar un valor definitivo, obtenido con una precisión hasta entonces inigualada, para el grado del meridiano, es decir, determinar exactamente la forma de la tierra, claro que bajo la hipótesis de su esfericidad entonces imperante. Encargaron de ello al astrónomo JUAN PICARD, profesor de Astronomía en el Colegio de Francia desde 1655, quien midió en 1665 el arco de meridiano entre París y Amiens por el método trigonométrico, con una base medida en Juvisy, y utilizando por primera vez anteojos en los instrumentos para aumentar el alcance y la precisión en la medida de los ángulos. Se llegó así a dar

como valor del grado terrestre el de 57.060 toesas, considerándose entonces como ya definitivo; recuérdese que este valor fué el utilizado por NEWTON para comprobar su teoría, que antes fallaba por la falsedad del previamente utilizado de 49.540 toesas, y, resultando ahora exacta, le animó a continuar su aplicación y llegar a su publicación.

Parecía así plenamente terminada esta cuestión, cuando una tercera observación casual vuelve a hacerla estar en plena actualidad y objeto de controversias enconadas: El astrónomo francés JUAN RICHER fué enviado por la Academie Royale des Sciences de París a la isla de Cayena, a unos 5° por debajo del Ecuador, para hacer observaciones astronómicas; y habiendo salido en octubre de 1671 llegó a Cayena el 22 de abril de 1672. Entre los instrumentos necesarios para sus observaciones figuraba, como es natural, un buen reloj de péndulo, previamente ajustado en París para que exactamente batiese segundos; y, al ponerlo en estación en Cayena y comprobar su marcha, observa extrañadísimo se retrasaba diariamente en 2 minutos 28 segundos; plenamente seguro de este retraso se decide a retocarlo, debiendo acortarlo en 2,5 milímetros aproximadamente, y cuando vuelve a París, realizada su misión, ha de restituírle su longitud primitiva para tenerlo nuevamente exacto. Esta variación de la longitud del péndulo de segundos con la latitud causó grandísima extrañeza en el mundo científico, pero HALLEY, en 1677, y otros observadores, la confirmaron enseguida.

Físicos y astrónomos empezaron a buscar las causas de tal hecho. Pronto hubo de verse no era suficiente la dilatación del péndulo por la mayor temperatura ambiente de Cayena. También se pensó podía ser debido tal retraso a la distinta fuerza centrífuga originada por la rotación de la Tierra, pues siendo mayor en el Ecuador que hacia los Polos, haría le sucediese lo contrario al peso, y, por lo tanto, que "supuesto el movimiento de rotación de la tierra, los pesos deberían bajar con menos fuerza en el Ecuador que en los Polos", según comunicaba PICARD a la citada Academie Royale des Sciences en el artículo IV de su "Medida de la tierra" publicada en 1671; esta hipótesis de PICARD parece ser había suscitado ya discusiones en la Academia, y hasta hay quienes sostienen que por ello habían encargado a PICARD observase bien el péndulo en Cayena. Pero en definitiva los cálculos tampoco llegan a justificar el valor hallado.

De todos modos aquella observación conduce casualmente a la definitiva hipótesis sobre la forma de la tierra; y esta hipótesis es otro fruto de aquellas geniales inteligencias de NEWTON y HUYGENS que, para explicarla, imaginaron podía haber sido fluída la tierra, y por tanto haber tenido forma achatada por los polos, como consecuencia de su rotación, cuya forma se conservaría aunque se hubiera solidificado. Ambos aplicaron su teoría al cálculo de la relación que debería existir entre el diámetro polar y el ecuatorial, hallando respectivamente 229/230 y 577/578, correspondiendo al primero, o sea a NEWTON, la gloria de ser el verdadero valor; e incluso llegó a demostrar la correlación del achatamiento terrestre con el fenómeno de la precesión de los equinoccios. Además, esta hipó-

tesis tenía relativa confirmación al haberse visto, mediante los anteojos de aquella época, ya suficientemente potentes para ello, que el planeta Júpiter, con velocidad de rotación superior a la de la Tierra, tenía un característico achatamiento.

Lanzada esta nueva hipótesis del achatamiento del geoide, en seguida empezaron otra vez las medidas de arcos de meridiano a distintas latitudes, no sólo para comprobar la exactitud de las efectuadas anteriormente, sino para llevar a efecto la idea propuesta por PICARD a la Académie des Sciences de cubrir a toda Francia con una red continua de triángulos que, comprendiendo desde Dunkerque a Perpignan, sirviese para conocer toda la topografía regional y medir en gran extensión el meridiano que pasa por París.

El propio PICARD hizo fuese a Francia el astrónomo italiano DOMINGO CASSINI, que, tras nacionalizarse francés, fué colmado de cargos y honores, algunos de ellos quitándoselos a su gran protector, y hasta regateándole sus méritos ciertos, poniendo así de manifiesto su gran ingratitud; CASSINI, en colaboración con DE LA HIRE, empezaron en 1680 aquellas mediciones, continuadas luego hasta 1736 por él o sus descendientes. Por error, o falta de conocimientos geométricos, creyeron que si la Tierra era achatada, la longitud del grado de meridiano debía ser menor en los Polos que en el Ecuador; y como asegurasen haberlo así efectivamente hallado con medidas muy exactas, los geómetras hicieron notar que en tal caso la Tierra había de ser oblonga, es decir con menor diámetro en el Ecuador que en los Polos, por lo cual, aferrados los CASSINI a la exactitud de sus determinaciones, llegaron a sostener esta forma en su obra "De la grandeur et figure de la terre", publicada en 1718.

Podemos imaginar las nuevas y terribles controversias en todo el mundo, y aun dentro de la misma Academia francesa, entre los partidarios de ambas formas: los de la oblonga, capitaneados por los CASSINI, y los de la achatada por los Polos, sostenida por NEWTON y sus seguidores, al frente de los cuales figuraba, en Francia y su Academia, MAUPERTIUS, que sostenía debían ser erróneos los valores dados por aquéllos, bien por defectos de medida o por excesiva proximidad de los grados comparados. Para terminar estas discusiones, el astrónomo GODIN propuso en la susodicha Academia unas nuevas y definitivas medidas realizadas por competentes comisiones en lugares próximos al Ecuador y al Polo Norte. Esta última estuvo formada por MAUPERTIUS, CLAIRAUT, CAMUS y LE MONNIER, emprendiendo viaje a Laponia en 1736, y terminando pronto su cometido. La otra, formada por GODIN, BOUGUER y LA CONDAMINE, había de ir al territorio ecuatoriano de Quito, que, por formar parte de aquella grandiosa España Imperial, hizo necesario el permiso del rey Felipe V, quien no sólo lo concedió, sino que contribuyó espléndidamente a sus gastos, haciendo además se uniesen a tal comisión dos españoles, los guardias marinas alumnos entonces de la Armada Nacional, Jorge Juan y Antonio de Ulloa. Y precisamente queríamos llegar hasta esta colaboración española para airear orgullosamente las banderas de la reivindicación científica

de nuestra Patria, tan magistralmente levantadas en esta cuestión por el erudito D. JULIO F. GUILLÉN, perteneciente a la gloriosa Marina Nacional que tantos hombres de ciencia ha dado y sigue dando, con su documentado e incontrovertible libro "Los Tenientes de Navío Jorge Juan y Antonio de Ulloa en la medición del meridiano", publicado en Madrid en 1936. Generalmente esta operación sólo se atribuye a los franceses, y a los españoles no se les nombra, o donde más sólo se dice acompañaron a aquéllos; y bien claro queda allí puesto de manifiesto el trabajo de nuestros compatriotas, tanto o más intenso e importante que el de cualquier otro, salvo en la organización de maniobras para eliminar méritos de los demás, cuestión en la que tan ducho resultó ser para todos el "travieso" LA CONDAMINE, de tan formidable ingenio en todas sus actividades, y que al final parece ser sintió cierta simpatía por España.

Cuando esta Comisión dió también cuenta a la Académie Royal des Sciences de París de sus resultados, quedó claramente demostrado ser el grado de meridiano en el Polo mayor que en el Ecuador, de acuerdo con la teoría de NEWTON, lo cual hizo decir a VOLTAIRE que "los académicos han aplastado a la tierra... y a los CASSINI".

13. CONTRACCIÓN EN LAS DISOLUCIONES DE DOS LÍQUIDOS: Réaumur (1733).

El espíritu investigador de RENATO ANTONIO FERCHAULT DE RÉAUMUR, que le hizo abandonar otros estudios para dedicarse a las Ciencias naturales, se manifestó muy pronto sumamente fecundo e ingenioso, consiguiendo así a los 25 años de edad, en 1708, llegar a formar parte de la Académie Royale des Sciences de París. Muchos son sus descubrimientos en muy diversas ramas de la Ciencia, pero aquí vamos sólo a referirnos a uno de ellos, el único citado como casual.

Conocida la porosidad de los sólidos, quiso averiguar si tal propiedad era también común para los líquidos, manifestándose por su compenetración. Con tal objeto, según acredita la Historia de la Académie Royale des Sciences del año 1733, vertió en un tubo de vidrio dos partes de agua, y encima una parte de aguardiente, con el cuidado necesario para que de momento no se mezclasen ambos líquidos, observando y marcando el nivel total alcanzado por ellos. Luego los agitó fuertemente hasta conseguir una buena mezcla, y, cuando a continuación observa el nuevo nivel, encuentra haberse verificado una disminución de volumen y que, para restablecer el inicial, era necesario añadir 1/120 más de aguardiente.

No sólo fueron estos dos líquidos los ensayados, pues llega a citar varios más que dice "se penetran"; y, entre éstos, están el agua y el ácido sulfúrico, con la particularidad de que al verter aquélla sobre éste, dice "hay ebullición".

Es cierto que RÉAUMUR iba buscando la porosidad y entonces la observación del fenómeno buscado no sería casual, pues no era sino la confirmación de lo buscado; pero descartada luego aquella propiedad para los

líquidos, aparece la contracción de la mezcla, cuyo descubrimiento sí puede considerarse con tal carácter.

14. LOS EMULSORES: *X-Bellange* (1766).

Ya hemos citado anteriormente el descubrimiento de que con una bomba aspirante (llamada atractiva entonces) sólo se podía elevar el agua a 32 pies (10,33 metros). Sin embargo, 136 años más tarde, o sea en 1766, aparecieron unas noticias en los papeles públicos (periódicos o revistas de entonces) comunicando que en Sevilla se había logrado elevar el agua con ese tipo de bomba a 60 pies (unos 19 metros), de lo cual resultaría ser falso lo hasta entonces sostenido como peso de la columna atmosférica. Lo ocurrido en realidad tiene importancia por haber servido para idear la elevación de los líquidos, mediante vacío, a mayores alturas que los susodichos 32 pies, y porque en ello intervino decisivamente la casualidad.

No hemos logrado conocer el nombre del protagonista de esta historia, y si sólo el lugar del hecho, Sevilla. Sucedió que un constructor, poco instruido, de tal tipo de bombas, hizo una con todo cuidado y esmero, convencido de llegar a elevar con ella el agua hasta los 60 pies deseados por él; pero una vez emplazada, con un tubo de la antedicha longitud, por más que la hizo funcionar no consiguió subiese el agua hasta el cuerpo de bomba. Después de muchas tentativas, al finalizar una de ellas, desesperado y enfurecido ante su fracaso, descargó con un hacha un fuerte golpe sobre el tubo de aspiración a unos 10 pies (unos 3,2 metros) del agua del depósito, abriendo allí una brecha; y precisamente en aquel momento subió hasta la altura deseada una cierta cantidad de agua, dando origen a que creyese haber resuelto el problema. Pero en sucesivos intentos no volvió a lograr éxito análogo.

Enterado poco después de todo esto un tal BELLANGÉ, diamantista en París, pensó si la causa de tan extraordinaria elevación podría estar precisamente en el hecho de abrir aquella brecha en el tubo, porque, al penetrar el aire en él, hacía se rompiese la columna de agua en dos partes: la inferior, de 10 pies, caía nuevamente al depósito, pero la superior, de 22 pies (7,10 metros), era lanzada hacia el vacío superior, llegando por tanto a la bomba. Para que volviera a suceder sería necesario cerrar nuevamente la brecha y abrirla otra vez en momento oportuno. Pero aun tuvo BELLANGÉ mejor idea, cual fué la de construir una bomba cuyo cuerpo tuviese 25 líneas (5,5 centímetros) y cuyo émbolo recorría 8 pulgadas (21,44 centímetros), unida a un tubo de aspiración de 10 líneas (2,2 cm.) de diámetro y 56 pies de longitud (unos 18 metros), provisto de sendas válvulas en sus extremos, y teniendo un pequeño orificio de media línea (0,11 centímetros) de diámetro, practicado de 12 a 15 pulgadas (32-40 cm.) sobre el nivel del agua, en la que sumergía el extremo inferior del tubo de aspiración. Con este dispositivo, si movía el émbolo con lentitud no subía el agua, pues por el orificio penetraba aire suficiente para compensar el vacío hecho; pero si las emboladas eran rápidas y muy seguidas, el orificio no podía proporcionar todo el aire extraído por la bomba, y por tanto iba

subiendo poco a poco el agua, que al llegar al orificio se mezclaba con el aire, originándose en el interior del tubo una columna compuesta de sucesivos cilindritos alternativos de agua y aire; y aunque esta columna alcanzase a tener una altura de 55 pies (17,75 metros), no llegaba a pesar lo que una de 32 pies (10,33 metros), toda ella de agua.

Se había así ideado la elevación de líquidos mediante los emulsores; y ello debido a dejarse llevar por un arrebató de ira o mal genio, que tan nefastas consecuencias suele siempre llevar consigo. Bien es verdad que, como casi siempre, aquel arrebató no le favoreció a él en definitiva, sino a otro más sereno y ecuánime.

15. LA AEROSTACIÓN: *Los hermanos Montgolfier* (1782).

Hemos de empezar haciendo la advertencia de que no nos vamos a referir ahora a la aviación, es decir al vuelo con aparatos más pesados que el aire desplazado, sino solamente a la aerostación, o sea al vuelo con artefactos menos pesados que el aire. Quizá su origen se remonte a unos 390 años antes de Jesucristo si se admite la leyenda contada por AULO GELIO en sus "Noches Aticas", según la cual el físico ARQUITAS, natural de Tarentó, había construido con madera una paloma mecánica que volaba gracias al soplo secreto de "un aire" encerrado en su cuerpo; téngase en cuenta al decir "un aire" que los gases eran conocidos desde mucho antes de PARACELSO (siglo XVI), llamándoseles entonces "espíritu silvestre", siendo VAN HELMOLTZ quien substituyó el nombre de espíritu por el de gas, invención suya, aunque conservando el epíteto de silvestre; y que el nombre de "aire" fué utilizado por BOYLE, HALES, LAVOISIER, etc., que los consideraban todos como un mismo cuerpo, aunque mezclado con más o menos cantidad de otras materias, de donde resultaban sus diferentes propiedades; fué el gran químico inglés PRIESTLEY quien en 1772 publicó sus "Observaciones sobre las distintas especies de aires", llegando a distinguir las diversas clases de gases. Por todo esto al decir "un aire" deberemos creer que se tratase de aire caliente.

Existe también otra leyenda relatada por SUTTONIO, según la cual durante las fiestas dadas en Roma el año 66 de nuestra Era, por Nerón, un hombre voló utilizando una especie de "carroza de fuego", pagando con su vida aquel intento, a causa de una mortal caída. ANGEL M. ZULOAGA lanza la idea en su libro "Curso elemental de Aeronáutica" (Buenos Aires, 1937), de que aquel artefacto "bien pudo ser un globo, máxime si se considera que los romanos poseían industria muy avanzada en tejidos, lo cual, unido al conocimiento del aire caliente o del humo, sugiriese la idea de construir una gran bolsa capaz de levantar por los aires a un hombre". Si esta suposición fuese cierta, no cabe duda sería aquel romano el precursor de la aerostación.

Surgen luego otras dos leyendas, traídas por los misioneros y relativas a la aerostación en los pueblos primitivos. En la primera de estas dos leyendas se cuenta que en las islas Carolinas un hijo de un espíritu bien-

hechor y de una mujer mortal, llamado Ulefat, quiso ir a reunirse con su padre, para lo cual intentó elevarse hasta el cielo; en su primer intento pronto cayó al suelo; pero en el segundo, realizado con la ayuda de humo de un gran fuego, debió conseguir su propósito, pues ya no volvió a la tierra.

La segunda leyenda está relatada en una memoria del misionero francés BASSON, fechada en 1694, haciéndose constar en ella que en 1306 uno de los festejos realizados en China, con motivo de la coronación de su emperador Fu-Kien, fué la elevación de un globo.

Por otra parte, aquel franciscano inglés llamado ROGERIO BACÓN, cuyos profundo saber y geniales inventos hicieron fuese conocido con el nombre de "Doctor admirable", pero que, precisamente por estas envidiables cualidades, tantas rivalidades suscitó que llegaron a originarle persecuciones y prisión al ser acusado de magia y de tener relaciones con el demonio, había lanzado en su tratado "De mirabili potestate Artis et Naturae", en el siglo XIII, la idea de que "no sería difícil construir una máquina con cuya ayuda el hombre podría moverse en el aire". Esta idea la recogió JOHN WILKINS, varios siglos después, en un libro publicado en Londres el año 1640, en el cual llega a describir, sintiéndose tan pronto científico como literato, una especie de barca que había de flotar en la atmósfera análogamente a como lo hacen las del mar o los ríos. Esta misma idea es desarrollada treinta años más tarde, con orientación que quiere ser ya plenamente científica, por el padre jesuita italiano FRANCISCO LANA, al publicar en Brescia, el año 1670, un libro en el que propugnaba por la construcción de un "Batel volador" consistente en una especie de barca sujeta a cuatro globos o grandes esferas de cobre, huecas, y totalmente hecho el vacío en su interior, exponiendo las dimensiones que debe tener cada una de las partes de tal artefacto, incluso el procedimiento de hacer el vacío en los susodichos globos; la traslación podría hacerse merced a remos y velas, y la elevación sería debida al empuje correspondiente al *Principio de Arquímedes*. Se habría así logrado el primer *menos pesado* que el aire; pero no sólo no llegó a realizarse esta idea, sino que HOOKE y BORELLI la criticaron, demostrando la imposibilidad de construir globos de las dimensiones indicadas por el padre LANA sin que al hacer el vacío se aplastasen por efecto de la presión atmosférica. En 1755 el P. GALLIANI volvía sobre esta idea, y mediante los cálculos correspondientes llegaba a demostrar también la imposibilidad del "Batel volador", pues para llegar a flotar en el aire, dadas las dimensiones necesarias de los globos, "habría de ser tal navío aéreo más largo y ancho que lo era entonces la ciudad de Avignon, y tan alto como un monte considerable, y aun así debería estar lleno de un gas la mitad más leve que aquel en donde hubiera de fluctuar".

Por último, hay quienes atribuyen este invento al físico brasileño o portugués BARTOLOMÉ LOURENÇO DA GUSMÃO, que en 1709, en la Corte de Juan V, en Lisboa, dicen, consiguió elevarse en el aire mediante un castillo de madera recubierto de papel, bajo el cual ardía una llama, achacando la no repetición de esta experiencia a ser su final un accidente, con suerte para el tripulante por salir ileso, y tener como consecuencia el verse

acusado de brujería, por lo que a punto estuvo de perder la vida milagrosamente salvada antes.

Pero sean más o menos ciertas las leyendas y hechos relatados anteriormente, a ningún resultado positivo se había llegado en definitiva. Por eso débese citar a los hermanos franceses JOSÉ MIGUEL y JACOBO MONTGOLFIER, nacidos en Vidalon, cerca de Annonay, como los iniciadores de la aerostación, pues a ellos corresponde la gloria de los primeros ensayos, realizados a mediados de noviembre de 1782, tras los que habría de alcanzarse su máximo desarrollo. Los caracteres de ambos hermanos fueron muy distintos, ya que el primero era muy aventurero, poco sistemático, y de soluciones rápidas y espontáneas para los asuntos, mientras el segundo fué más estudioso, razonador y ordenado; y quizá esa misma diferencia los llevó a reunirse para la realización de las experiencias y ensayos de mejoramiento, pues no cabe duda que se complementaban; dándose el bonito ejemplo de que jamás quisieron decir quién había tenido mayor parte en el invento, ofreciendo así una muestra ejemplar de verdadera fraternidad y magníficos desinterés y armonía.

Hay varias versiones acerca del motivo que indujo a estos hermanos a investigar sobre tal cuestión, de las cuales sólo dos recojemos aquí, por intervenir en ambas la casualidad.

Una de estas versiones tiene como origen la observación de un fenómeno natural corriente: Según ella, el ver ascender en la atmósfera las nubes de humos que salían por la chimenea de su fábrica de papel, debió originar en alguno de ellos, probablemente en el emprendedor José Miguel, la idea de utilizar aquellas nubes para elevarse en el aire por encima de la tierra. De aquí saldría el empleo del vapor de agua para llenar un recipiente de finas paredes de papel, y en vista del casi nulo resultado, por su rápida condensación, pasar al humo y sucesivos gases.

La otra versión, mucho más casual y hasta humorística, consiste en admitir fué la esposa de uno de ellos quien vió admirada cómo una camisa, que estaba tendida sobre el fuego, iniciaba un movimiento ascensional tendiendo a desprenderse de la cuerda que la sostenía. Asombrada por aquello, fué en seguida a comunicárselo a su marido; y entonces es cuando se les ocurrió a los hermanos hacer pruebas utilizando materia más ligera y compacta que la camisa, cual era un globo de papel, recurso plenamente lógico por su conocimiento sobre tal sustancia y facilidad para su construcción, en quienes eran propietarios y directores de una fábrica de papel. Las primeras experiencias fueron realizadas dentro de una habitación, y efectuadas, dada la observación que las originaba, con un pequeño paralelepípedo hueco de tafetán de unos 40 pies cúbicos (alrededor de 1,5 metros cúbicos) lleno de humo de papel; en vista de que efectivamente se elevaba hasta el techo, repitieron la experiencia al aire libre, viéndole subir hasta unos 70 pies (alrededor de 23 metros). En seguida realizaron ensayos con globos que van modificando para conseguir mayores y más duraderas elevaciones; y esto no sólo lo consiguen aumentando sucesivamente su tamaño, sino impidiendo que el aire contenido se enfríe pronto, mediante un hornillo o recipiente con fuego, generalmente alimentado con paja, que a su vez les

obligó a variar algo la forma del globo para darle la conveniente estabilidad. Así llegaban a experimentar con un globo de hasta unos 11 metros de diámetro, y formado por franjas de tela, en forma aproximada de huso esférico a gajos, forradas de papel; por su fuerza ascensional llegó a romper las cuerdas que lo sujetaban, y tras elevarse a una altura de unas 100 a 150 toesas (200 a 300 metros) fué a caer sobre unas colinas inmediatas, junto a unas viñas, incendiando el seto que las cercaba.

El entusiasmo despertado por ver la ascensión de los globos hizo llegar a generalizarse en forma tal que, hasta en los niños, eran más corrientes que las cometas. Pero los incendios producidos en su caída con el fuego de sus braseros fueron también muy frecuentes e importantes, y así por ejemplo, en Nimes faltó poco para incendiarse la casa de las Escuelas Reales de Educandas por un globo caído muy cerca de un inmenso montón de leña. Estos incendios tuvieron dos consecuencias: una, que el Gobierno diese disposiciones exigiendo, para poder proceder a cualquier elevación de globos, la previa autorización por la policía, y ésta solo la concedía a personas o entidades experimentadas y con la solvencia necesaria para responder de todos los perjuicios que pudiesen ocasionar; la segunda consecuencia, mucho más importante para la Ciencia, fué se tratasen de hacer imposibles estos peligrosos accidentes, al mismo tiempo que se buscaba una mayor duración del vuelo, evitando la influencia del enfriamiento del humo en el pronto descenso; y para ello los mismos hermanos MONTGOLFIER pensaron en probar con otros gases o *aires*, citados en el libro "Observaciones sobre las distintas especies de aires", recién publicado por PRIESTLEY, ensayando el hidrógeno y un "vapor eléctrico" que decían (no en balde estaba muy en boga la electricidad) se formaba al quemar juntos paja húmeda y algodón o lana secos.

Las controversias sobre las ventajas e inconvenientes de este descubrimiento fueron, como casi siempre sucede, numerosas y enconadísimas. Sus partidarios decían serviría para disminuir el trabajo de los hombres, transportar cargas y efectos por encima de las montañas y ejércitos enemigos, explorar la atmósfera y las nubes, etc. Por el contrario, sus detractores decían no habría murallas posibles para salvaguardar las poblaciones, ni puertos ya seguros en donde se refugiasen las escuadras; que ya no habría policías ni tropas que pudiesen detener a ladrones o asesinos, quienes así contarían con un magnífico medio de llegar donde quisieran y escapar después, etc. El detalle de todas estas polémicas, así como las sucesivas experiencias y pruebas, con las curiosísimas incidencias ocurridas en ellas, tales como accidentes, primeros aeronautas vivientes (un cordero, un gallo y un ánade), etc., se salen ya de este trabajo cuyo objeto sólo es poner de manifiesto el origen casual de la aerostación; y también prescindimos de citar todos aquellos aeronautas que lo fueron por casualidad, como fué el caso de GUERIN al ser enganchado, arrastrado y elevado por una áncora colgante de un globo. Solamente queremos recordar, por lo que tiene de común con todos los descubrimientos científicos en su iniciación, la filosófica contestación de BENJAMÍN FRANKLIN a una dama que presenciaba el día 21 de noviembre de 1783, junto a él, la primera elevación

de dos hombres en un globo (hubo quien propuso fuesen dos condenados a muerte, aunque no prosperó esta idea por haber voluntarios tan honorables como lo eran PILATRE DE ROZIER y el MARQUÉS DE ARLANDES); al ser interrogado sobre para qué servía aquéllo, se limitó a contestar: "Señora, ¿y para qué sirve un niño recién nacido?" Ahora podríamos decirle que ese niño entonces recién nacido, a pesar de haber costado tantas vidas, no es de los que haya dado más resultados provechosos. Por eso, frente a todo nuevo invento debemos seguir el consejo de quien decía que "en este mundo nunca se debe ser panegirista entusiasta, ni detractor de mala fe".

16. AVIACIÓN:

INFLUENCIA DEL VIENTO CONTRARIO: *Leonardo da Vinci* (1505); *Lilienthal* (1861); *Cayley* (1809).

FORMA DE LAS ALAS: *Lilienthal* (1874).

FORMAS AERODINÁMICAS: *Cayley*; *Townend*.

LA PALANCA DE MANDOS: *Esnault-Pelterie* (?) (1910) (?)

Es natural que al ver volar las aves, los hombres pensasen en imitarlas y tratasen de elevarse para surcar los aires con la rapidez y seguridad de aquéllas.

Indudablemente, hubo de juzgarse desde muy antiguo, y en múltiples ocasiones, que un buen procedimiento para conseguir ver realizada esa idea, sería utilizar las mismas aves para sostener y arrastrar apropiados artefactos o vehículos aéreos, a semejanza de como lo hacían los animales terrestres, aprovechados por el hombre desde la más remota antigüedad para su transporte y el de sus necesarios elementos; y es lógico se tendiese a emplear, como mucho más convenientes, las aves de gran tamaño, a las que parecía debía suponerse un gran poder volador, tales como águilas, condores, cisnes, etc. ¿Llegó a realizarse este deseo? Existen leyendas según las cuales, tanto Alejandro Magno, como Nemrod, llegaron a volar sostenidos por majestuosas águilas, excitadas a ello, y guiadas, mediante comida presentada ante sus cabezas. Pero hemos de admitir que tanto estos viajes, como los análogos descritos en muchas novelas de los siglos XVI, XVII y XVIII, son solamente producto de la imaginación.

Dada la imposibilidad de tal procedimiento, entre otras causas por la extraordinaria dificultad de domesticar a las aves para tal fin, habría de recurrirse entonces a que fuese el propio ser humano quien se proveyese de ciertas alas, o de aparatos adecuados, que le permitiesen la consecución de sus deseos.

Y también sobre tal forma de volar existen muy variadas leyendas, como por ejemplo, las dos siguientes, una europea y otra asiática, correspondientes ambas a unos 2.000 años antes de Jesucristo. La primera, es narrada por el poeta romano PUBLIO OVIDIO NISÓN, y se refiere a la muy conocida historia de Dédalo y su hijo Icaro, quienes, para salir del Laberinto creado por Minos, rey de la isla de Creta, construyeron y emplearon unas alas hechas con plumas de ave, unidas entre sí con cera; y sabido es que Icaro fué a caer al mar, donde pereció, por contravenir los prudentes

consejos de su padre de no volar excesivamente bajo, ni elevarse demasiado con aquellas alas que, respectivamente, podían inutilizarse por humedecerse con el agua del mar, o por fundirse con el calor del sol. Leyenda simbólica, sumamente aleccionadora, pues no sólo enseña el desastroso final originado por las desobediencias a los siempre sabios consejos paternales, sino también la prudencia que debe regir todos los actos del hombre, incluso su propia marcha en la vida, sin arrastrarse jamás, ni tampoco elevarse con exceso en cuanto, por disponer de unas débiles alas artificiales, supónese capaz, presuntuosamente, de remontarse sobre los demás.

La leyenda asiática, de la misma época, se refiere al antiquísimo y fabuloso imperio de Ki-Kouang; aquellos chinos, que tenían tres ojos y un solo brazo, poseían unas carrozas voladoras, cuyo dibujo se ha repetido muchísimo, consistentes en una especie de caja provista de dos pequeñas alas y dos ruedas con aspás, llevando además algunas veces un dispositivo que bien pudiera representar una vela.

Hay, además, algunas otras leyendas, tales como las americanas, según las cuales, los incas, en varias ocasiones, contaron con hombres que pudieron volar gracias a haberles salido, o inventado, unas ciertas alas que así se lo permitían. Tal es la forma en que la tradición inca supone fué Ayar Auca a tomar posesión del lugar en que había de fundarse la ciudad de Cuzco, por orden de su hermano Manco Capac, primer emperador inca.

No es objeto nuestro detenernos en la extensa, curiosísima y anecdótica historia de la aviación. En este caso deberíamos ir citando los intentos llevados a efecto con mejores o peores resultados, de precursores tales como el monje benedictino inglés OLIVER DE MALMESBURY que en el año 1060 utilizó unas alas de pluma de ave; de un sarraceno que el año 1100, en Constantinopla, se lanzó desde una elevada torre con su gran traje blanco anudado en forma tal, que indudablemente quiso funcionase como paracaídas, aunque su intento fracasase mortalmente; del matemático italiano BAUTISTA DANTE en el siglo XIV, quizá el primer realizador del vuelo planeado; de los muchos aparatos, tales como el del cerrajero francés BESNIER, en 1678, con los que se trató de imitar el vuelo de las aves; de los cohetes usados en el siglo XVII para elevar animales de poco peso, tales como perros y gatos; y otros muchísimos más experimentadores o proyectistas que indudablemente contribuyeron con sus estudios, éxitos o fracasos, a hacer posible el dominio del aire con aparatos más pesados que éste.

Para poner de manifiesto la clara participación que la casualidad ha tenido en el desarrollo de la aviación, nos limitaremos a reseñar las historias de ciertos y determinados avances. Con esta orientación habremos de citar primeramente a LEONARDO DA VINCI, aquel artista inmortal que dedicaba también su inspiración genial a variadísimas actividades científicas, proyectando muy diversas obras y máquinas, muchas de las cuales ni siquiera se llegó a intentar llevarlas a efecto. Pero de todas aquéllas, quizá la más cautivadora para su inteligencia fué la de lograr que el hombre volase; justificarían esta predilección quienes creen en sueños y predestinaciones, con la siguiente nota escrita por el propio LEONARDO: "Yo recuerdo que, en mi remota niñez, soñé una vez que estaba echado en la cuna

y venía volando un buitre, me abría la boca, y me la rozaba varias veces con el plumaje, como señal de que durante toda mi vida estaría yo hablando de alas”.

Para poder llegar a encontrar la máquina voladora deseada, que llegó a proyectar y dibujar, pero no a realizar, se dedicó a observar y estudiar, atenta y constantemente, los movimientos de las aves, si bien, cuando recapacitaba en su posible realización, ya decía: “Has de pensar que tu pájaro no ha de imitar sino al murciélago... porque su membrana voladora no está perforada”; y en efecto, son estas alas las más parecidas a las de los aviones de todas las épocas, pero especialmente a las de los primeros tipos, con superficie de tela barnizada.

Su obsesante y permanente observación origina, casualmente, el conocimiento de uno de los grandes secretos de la aviación, consistente en marchar contra el viento para empezar a elevarse; Y fué considerado tan esencial por LEONARDO DA VINCI, que en el código sobre el vuelo de las aves anotó: “Las aves de grandes alas y cola corta” (tipo que correspondía al de su ideal aparato) “despegan del suelo con ayuda del viento... según me mostró un ave de rapiña... el 14 de marzo de 1505”. Hay la coincidencia de ser precisamente esta ave de rapiña, también como en su sueño, un buitre. La forma en que realizó esta observación casual, la refiere KARLSON del siguiente modo:

“En la mañana de aquel día, iba LEONARDO de camino hacia Fiésole. El viento soplaba fuertemente por las faldas de las montañas. Un buitre grande, saltando receloso, vuelto su ojo amarillo hacia el recién llegado, se posa en la roca. La mirada de LEONARDO se dirige a él, lleno de admiración y curiosidad. Y el pájaro, súbitamente, emprende el vuelo; bate una vez las alas, se vuelve rápidamente contra el viento, y, con las alas quietas, oscilando ligeramente y balanceándose un poco, se aleja cerniéndose, sostenido y empujado por la corriente de aire que se eleva tumultuosamente. Ya sabe el ingeniero cómo se lanzará del suelo su aparato volador, contra el viento.”

Caso muy parecido les ocurre a los hermanos OTTO y GUSTAVO LILIEN-THAL, nacidos en Anklam, que ya de hombres tantísimo habían de influir para hacer posible la aviación, con los resultados de sus constantes y magníficos experimentos realizados a lo largo de veinte años, llevando así a efecto la frase de que “Concebir una máquina de volar, no es nada; construirla, es poco; ensayarla, es todo”, que algunos atribuyen a ellos mismos y otros al capitán FERBER. Y, precisamente, en uno de estos ensayos, el 9 de agosto de 1896, había de sufrir OTTO un accidente mortal al caer desde una altura de quince metros y fracturarse la columna vertebral. Siendo niños, allá por el año 1861, jugueteaban por los campos próximos a su residencia, llevándoles su curiosidad a contemplar los movimientos y vuelos de las aves. Quizá las que más los atraían eran unas hermosas cigüeñas, sorprendidas un día bastante próximas cuando buscaban su comida en un prado; deseando verlas aún más de cerca, se arrastran hacia ellas, siempre sin dejar de observarlas. hasta el momento en que, dándose cuenta las cigüeñas de la presencia de aquellos muchachos, tratan de huir, volando,

Y, ¡cosa sorprendente!, comienzan su vuelo no ya alejándose como sería lo natural, sino al contrario, yendo hacia ellos dando saltos, con sus alas desplegadas, hasta empezar a volar, en cuyo momento giran rápidamente y se alejan al batir de sus alas.

Discutiendo entre ambos hermanos la razón de que ese día las cigüeñas aun se les hubiesen acercado más en la iniciación de su huida, llegan a sacar en consecuencia que si así obraron fué para ir en contra del viento, fenómeno conocido de antiguo por quienes han estudiado las costumbres de los pájaros, pero desconocido para aquellos niños; y tan satisfechos debieron quedar por su descubrimiento que, al tratar de seguir comprobándolo y discutir sobre tal cuestión, originó su afición y orientación hacia ser ellos mismos los que, algún día, llegasen a volar; y, en efecto, al poco tiempo iniciaban sus ensayos de vuelo, con el auxilio de unas alas de madera confeccionadas por ellos mismos, y efectuados por la noche para evitar las burlas de sus compañeros.

Si estos dos casos nos presentan la influencia de la casualidad por la observación del vuelo de las aves, se puede citar otro, en el que la experiencia directa origina la misma consecuencia.

Lo suministra Sir GEORGE CAYLEY, quien ya desde niño tuvo como juguete preferido un trompo volador chino, y que, aun mucho después, seguía lanzándolo en su señorial mansión del condado de Brompton Hall, en Yorkshire. Apasionado por los intentos realizados por otros para conseguir volar, entretenía sus ocios campestres con lecturas sobre tal materia y efectuando experiencias con aparatos planeados por él, dirigidos a estudiar el modo de actuar de las alas, las fuerzas desarrolladas, etc.

CAYLEY empezó por construir unos aparatos de pequeño tamaño, provistos de planos de sustentación, a los que hoy día llamaríamos planeadores, y entre los cuales aparece por primera vez el biplano, y los lanzaba desde una colina. Resultado de estas experiencias es irlos modificando, haciéndolos además cada vez de mayor tamaño; y así, tras varios años de pruebas, llega a experimentar, en noviembre de 1809, con un aparato de 30 metros cuadrados de superficie, mayor que la de cualquier planeador ahora usado. Y sucedió que no sólo habían de realizar sus portadores gran esfuerzo cuando marchaban en contra del viento, sino que, incluso, hubo ocasión en la cual, por querer correr quien lo sostenía, se encontró elevado por encima del suelo y así transportado algunos metros: Era el primer hombre que realmente volaba.

Pero la importancia de este hecho pasa desapercibida para CAYLEY, quien por otra parte tiene también el mérito de haber sido el primero que plantease, como principio fundamental para llegar a volar, "la necesidad de obligar a una superficie a sustentar un peso dado, por medio de una fuerza que venza la resistencia del aire". Y en la comprobación experimental de este principio, realizada con su mesa giratoria y modelos reducidos, llega a obtener casualmente la ley de que la resistencia al movimiento en el aire varía proporcionalmente al cuadrado de la velocidad.

Para vencer esta resistencia, piensa deberá proveerse a los aparatos de un órgano propulsor que actuando sobre una hélice origine el necesario

movimiento de avance del aparato; rechaza en seguida, por insuficiente, la fuerza muscular del hombre, y piensa, como más potentes, en las máquinas de su época, o sea en la de vapor e incluso en algún motor eléctrico; aun llegó a ensayar otras, por ejemplo: una inventada por él y basada en la fuerza explosiva de la pólvora; pero en realidad no tuvo éxito con todos esos motores dado su peso y poco rendimiento que entonces tenían.

CAYLEY publicó varias interesantísimas memorias exponiendo todos estos resultados, así como la necesidad de que las alas formasen un ángulo diedro para obtener mayor estabilidad, las teorías de los timones de dirección y profundidad, la gran estabilidad que debe tener el aparato por estar sometido durante el vuelo a extraordinarias fuerzas, etc. Por todos sus trabajos, tanto teóricos como de experimentación, debe considerarse a CAYLEY como el fundador de la teoría del avión.

La observación casual de hechos naturales contrarios a lo que hasta entonces se creía más favorable para la aviación, llevó también a otros nuevos adelantos. Así, por ejemplo, sucede con la forma de las alas. Los hermanos LILIENTHAL dicen en sus memorias: "La Naturaleza está demostrando a diario que el volar no es cosa tan difícil, y cuando, desesperados casi, queremos abandonar la idea de volar porque el resultado de los cálculos es siempre que el vuelo requiere un esfuerzo exorbitante, cualquier ave de rapiña girando en círculo, y hasta cualquier rauda golondrina, vuelven a recordarnos que los cálculos están seguramente equivocados; es seguro que el pájaro no desarrolla esta enorme fuerza; ha de haber todavía algún oculto secreto que resuelva, de golpe, el enigma del vuelo". Y para descubrirlo, recordando que, como antes se ha expuesto, una vez las aves les revelaron la solución de otro secreto, dirigen nuevamente su atención a ellas, y observan y analizan la forma de sus alas durante el vuelo. Es así como llegan a deducir dos importantes leyes: 1.^a, ser no ya perjudicial, sino conveniente, que las alas tengan su borde de ataque grueso en lugar de afilado, "para cortar el aire". como hasta entonces se suponía; 2.^a, que las alas no deben tener forma plana, sino con una pequeña y determinada curvatura; ésta llegan a precisarla mediante un aparato especial, montado en un gimnasio de Berlín, en donde prueban gran variedad de perfiles hasta hallar, en sucesivas experiencias, la sencilla forma que duplicaba el esfuerzo.

Son también resultado de casuales observaciones las formas currenti-líneas o aerodinámicas. El primer contorno dado a un cuerpo, tendiendo a que opusiera en su movimiento la mínima resistencia al aire, es debido también a CAYLEY, quien lo dedujo por medidas efectuadas sobre el cuerpo de una trucha, fundándose para ello en su rápida forma de nadar aun en corrientes muy fuertes, por corresponder a zonas de gran pendiente de los ríos. Mucho más adelante es TOWNEND, en Inglaterra, el que al medir en un túnel aerodinámico los valores de la resistencia al movimiento del aire de distintas formas de fuselaje, y llevando o no la hélice, encuentra casualmente hacerse dicha resistencia menor cuando el fuselaje iba precedido de un cierto anillo, que había de tomar ya el nombre de su descubridor, y en lo sucesivo protegería el motor y la punta de aquél.

Otras cuestiones interesantísimas para la aviación se han deducido de la observación de hechos naturales, como por ejemplo el vuelo térmico o vuelo a vela, al buscar la explicación de "volar con el Sol" los perezosos buitres y demás aves de rapiña.

Pero solamente queremos citar ya una nota que no ha mucho llegó a nuestras manos, procedente de una revista extranjera, del tipo de las científicas de información general y vulgarización, y correspondiente a mediados del año 1950. La traducción de dicha nota es:

"ESNAULT-PELTERIE, hijo de un gran industrial, era, al comienzo de este siglo, un entusiasta de la aviación; pero los aparatos de aquella época eran de difícil manejo, pues había que recurrir a cuatro palancas, diseminadas en la proximidad del piloto, para mandar las cuatro direcciones del aparato: arriba, abajo, derecha e izquierda.

"Un día que recorría a caballo las avenidas del Bosque de Bolonia, se dió cuenta de que ordenaba análogos movimientos con una sola guía: Acababa de nacer la idea de la *manche a balai* (mango de escoba o palanca de mandos).

"Cuando el caballero llegó a su casa, ingenió una palanca, montada sobre un cuadrante, y la patentó. Después estalló la guerra. Todas las aviacones del mundo se equiparon con la *palanca de mandos*, que incluso se transformó en un símbolo del arma.

"Diez años más tarde, vuelta la normalidad, ESNAULT-PELTERIE, protegido por su patente, presentó la factura a todos los gobiernos y le produjo millones en tal cantidad, que llegó a alarmar al fisco ante el temor de verse desbordado."

Si lo así relatado era cierto, no cabe duda que el origen de la palanca de mandos era debido a una idea casual, bien ajena en su principio a la aviación. Pero dos detalles nos hicieron dudar de la total veracidad de esta nota. En primer lugar, la necesidad allí indicada de cuatro palancas para el mando, que fácilmente podía suponerse ser un error y subsanarlo reduciéndose solamente a dos, plenamente suficientes para el mando de las cuatro direcciones. En segundo lugar, ese enriquecimiento fastuoso del inventor y el consiguiente conflicto económico para el fisco, hechos de los que deberíamos habernos enterado por la época a que se refieren y los comentarios que es natural hubieran despertado, y de los que no solamente no teníamos noticia nosotros, sino ni aun otras personas, entre ellas algunos ya entonces expertísimos aviadores militares.

Es lógico, pues, que no solo por así deberse hacer siempre, sino además por poner en claro esos detalles, hayamos tratado de comprobar la nota anterior; y los datos que hasta ahora hemos conseguido reunir son los siguientes:

La ventaja del alabeo en las alas fué descubierta por los hermanos WRIGHT, y probablemente éste fué el mayor éxito de todos los muy importantes debidos por la aviación a ellos, que bien pueden ser considerados como los verdaderos realizadores de la misma. Se da así la coincidencia de que siempre sea una pareja de hermanos los que, en labor conjunta, lleguen a hacer efectivo el dominio del aire con aparatos menos o más

pesados que éste. Pero descubierta la necesidad del alabeo, eran necesarios no sólo los dos mandos naturales en altura y dirección, sino también un tercero para el alabeo; y como, además, en aquellos aparatos era imprescindible una mano para actuar convenientemente sobre el mando de gases del motor, hubieron de buscar una solución a esta necesidad de accionar simultáneamente sobre cuatro mandos. Los WRIGHT lo resolvieron acoplando en uno solo el alabeo y la dirección, y teniendo forma de yugo iba unido al cuerpo del aviador, que lo accionaba inclinándose a un lado u otro. Tal era el dispositivo utilizado por ellos en el primer vuelo realizado con aparato más pesado que el aire, por sus propios medios, o sea con motor, también construido por ellos mismos, y provisto de tan esencial timón, realizado el 17 de diciembre de 1903 en Kill Devill Hill (colina de Mata el Diablo), en la Carolina del Norte; y evidentemente parece ser el primer caso de unirse dos mandos en uno solo, aunque por no haber podido encontrar detalles no sabemos todo el alcance que tendría ese acoplamiento.

También hemos encontrado una ligera descripción del aeroplano número 14 bis de SANTOS DUMONT, con el cual llegó a realizar el 23 de octubre de 1906 un vuelo de 220 metros en 21 minutos; y, según ella, ya tenía su dirección por medio de un volante, sirviendo para accionar los timones de dirección y profundidad, es decir un mando doble en un solo dispositivo.

Y en una historia de la aviación de hace treinta años se dice que el biplano de MAURICIO FARMAN, en 1909, "tenía una palanca para mandos de alabeo, profundidad y dirección, dispositivo análogo al del monoplano BLERIOT, *que es quien lo había inventado*, y consistente en que el árbol del volante de maniobra es el eje inclinable de una campana metálica, montada a la *cardan* en su extremo inferior, y cuya base circular recibe en distintos puntos los hilos de acero que accionan los timones de dirección y profundidad y el alabeo de las alas".

Según estas notas, parece que la invención de la "palanca de mandos" sea anterior a la fecha que presupone la nota primeramente citada e incluso no por ESNAULT-PELTERIE. Es más, en la nota biográfica de éste, dice la enciclopedia Espasa, que imitó los experimentos de los WRIGHT, "abandonando pronto ese sistema para construir en 1907 un monoplano con motor muy ligero. En junio de 1908 hizo un vuelo, notando el fenómeno poco conocido del público de que con demasiada fuerza no puede bajar un aeroplano; pues si inclinaba el timón para disminuir el ángulo de ataque, aumentaba la velocidad, por lo que subía; y se vió en apuro para disminuir la marcha, moviendo la manecilla de avance del inflamado, pues tenía las manos ocupadas en el volante de dirección". Ello le originó una rápida caída y leves heridas. Nada dice de si tal volante de dirección fué de su invención.

En definitiva: nos encontramos con esta serie de notas contradictorias, que más bien parecen no justificar la primeramente citada de la revista

extranjera referente a ESNAULT-PELTERIE, y que, por tanto, hasta encontrar una verdadera y completa justificación, nos inclinamos a considerarla solamente como una fábula.

17. EL ARGÓN: *Lord Rayleigh y Ramsay* (1894).

El físico y químico inglés JUAN GUILLERMO STRUT, más generalmente conocido por LORD RAYLEIGH, había hecho ciertos reparos críticos sobre la precisión del método seguido por REGNAULT para medir la densidad del aire, y consecuencia natural fué que él quisiera determinarla con muchísima mayor exactitud; para ello, no sólo lo hizo directamente con todo cuidado, sino que además quiso comprobar el valor obtenido al calcular cuál le correspondería una vez conocida con todo rigor la composición del aire, y midiendo, también, con la máxima precisión posible, la densidad de los gases que lo forman.

Cuando LORD RAYLEIGH llegó a ocuparse del nitrógeno no se conformó con medir reiteradamente la densidad del obtenido del aire por eliminación de los demás gases y vapores constituyendo tan esencial elemento vital; ejemplar investigador experimental, que siempre pensó en la debida comprobación de todos los resultados obtenidos en sus diferentes medidas, quiso tener también la certidumbre en el valor de ésta, comparándolo con el hallado al determinar la densidad del nitrógeno puro por otro procedimiento, el cual fué sugerido por su amigo el químico GUILLERMO RAMSAY y consistió en la descomposición del amoníaco.

Al confrontar ambos resultados, sufre la decepción de encontrarlos desiguales, siendo ligeramente mayor la densidad del nitrógeno obtenido del aire. Aunque la diferencia solamente afectaba a las milésimas de gramo, LORD RAYLEIGH estimó ser mayor del error admisible, y por lo tanto se decidió a repetir las experiencias, tomando cada vez más precauciones en las operaciones, purificaciones y medidas. Pero siempre apareció análoga discrepancia, que subsistía aunque el nitrógeno se obtuviese por descomposición de cualquier otro compuesto nitrogenado.

Ya que la casualidad le había puesto frente a este problema se dedica a él con todo tesón y entusiasmo, sin abandonarlo a pesar de los momentos de desilusión y desaliento por los que indudablemente hubo de pasar. En uno de ellos, cuando desorientado tenía frente a sí los dos números desiguales, observa junto a él la revista científica inglesa "Nature", y dando con su conducta otro ejemplo más, ahora de modestia y deseos de colaboración y consejos, decide escribir una carta a tal publicación exponiendo el problema y solicitando opiniones que le aclarasen en dónde podía estar la causa del error.

Pasan años, durante los cuales recibe muchas cartas que nada le aclaran; y él sigue efectuando experiencias tales como producir descargas eléctricas en el seno de ambos gases, ver si varían con solo la acción del tiempo, utilizar muy diversos métodos de obtención de ambos nitrógenos, et-

cétera, pero siempre aparece aquella desconcertante y desesperante diferencia, dando mayor densidad para el nitrógeno obtenido del aire, la que sólo sirve para convencerlo cada vez más de que no puede ser debida a un error experimental, sino a alguna causa constante y desconocida.

Tal era el estado de este asunto cuando en 1894 da LORD RAYLEIGH una conferencia en la Royal Society de Londres, exponiéndolo con detalle. Sus consecuencias son: que RAMSAY le insinúe la idea de si el nitrógeno del aire estará acompañado siempre por otro gas más pesado, siendo como una impureza de aquél no eliminada hasta entonces, y le ofrezca ahora una mayor colaboración; y que el físico, químico y fisiólogo JACOBO DEWAR, anteriormente dedicado al estudio de gases en su absorción por los sólidos, le signifique su creencia de que el físico y químico inglés ENRIQUE CAVENDISH había llegado a la consecuencia en alguno de sus primeros trabajos, haría ya unos cien años, de no ser homogéneo el nitrógeno del aire.

CAVENDISH, que era el segundo hijo del duque de Devonshire, empleó su cuantiosa fortuna en la investigación, realizada ininterrumpidamente durante más de cincuenta años, pues había renunciado casi totalmente a toda vida social, dedicándose por completo a la investigación y al estudio, y obteniendo frutos tan importantes como analizar el aire atmosférico; descubrir la composición del agua y otros cuerpos; pesar la tierra por primera vez o sea determinar la densidad media del geoide mediante la balanza de su nombre; y establecer las leyes de la atracción eléctrica que tan célebre habían de hacer a COULOMB cuando las redescubrió, siendo éste uno de los muchos trabajos que CAVENDISH no se preocupó de publicar y hubo de hacerlo más tarde MAXWELL en su homenaje y reivindicación.

Orientado LORD RAYLEIGH por DEWAR, busca en las antiguas revistas, y al fin encuentra en los "Reports" de la Royal Society del año 1785, la descripción de una experiencia de CAVENDISH consistente en hacer saltar en el interior de un tubo cerrado lleno de aire, y al que luego iba haciendo llegar sucesivas porciones de oxígeno puro, una serie de chispas eléctricas con objeto de conseguir la combinación de todo el nitrógeno del aire con la cantidad necesaria de oxígeno, originándose así un gas sofocante que eliminaba con una solución alcalina especial. Pero siempre le quedaba una pequeña burbuja de aquel nitrógeno, que no se combinaba con el oxígeno, y como consecuencia decía CAVENDISH: "Llego a la conclusión de que el aire flogisticado (así llamaba al nitrógeno del aire) no es homogéneo. Una parte de él (1/120) actúa en forma diferente de la parte principal. Es probable que ese aire flogisticado (nitrógeno) no sea una sustancia uniforme, sino una mezcla de dos sustancias diferentes".

RAYLEIGH y RAMSAY se dedican ahora intensamente a buscar esa "impureza" del nitrógeno obtenido del aire, pero por caminos distintos. LORD RAYLEIGH sigue el método de las chispas eléctricas dado por CAVENDISH, que sólo le permite llegar a obtener una pequeña cantidad, medio centímetro cúbico, de aquel residuo gaseoso. RAMSAY elimina por medios químicos los componentes del aire, salvo el nitrógeno, y luego utiliza su descu-

brimiento casual, anteriormente realizado, de ser captado el nitrógeno por las escamas de magnesio incandescente; en sucesivas operaciones de éstas, cada vez va quedando menos cantidad de gas, pero de mayor densidad, hasta llegar un momento en que los reiterados pasos sobre magnesio flagrante, ni hacen disminuir el gas, ni aumentar su densidad, que ha llegado a 20.

La mejor prueba además es llegar a encontrar ambos operadores, con métodos tan distintos, propiedades idénticas para aquella *impureza* o residuo del nitrógeno atmosférico; incluso obtienen su espectro, formado por determinadas líneas brillantes y coloreadas, hasta entonces no vistas en tal conjunto.

Y tras todo este proceso, consiguen por fin poder presentar en una reunión científica celebrada en Oxford el 3 de agosto de 1894, una comunicación plenamente sorprendente, no sólo por no estar en el programa oficial, sino por su contenido cuando afirmaban: "Hemos descubierto un nuevo elemento. Se halla a nuestro alrededor por doquier; junto con el oxígeno, el nitrógeno y los demás gases conocidos del aire, se encuentra en esta mezcla gaseosa que respiramos". Este elemento, hasta entonces desconocido, producía tal revolución en la Ciencia que incluso hacía dudar de la exactitud de aquella genial ordenación de los elementos químicos dada veinticinco años antes por MENDELEJEFF, con su célebre "Clasificación periódica", plenamente confirmada en ese intervalo no sólo por la analogía de propiedades entre los lugares correspondientes sino por la predicción de los elementos entonces aun no descubiertos, y más tarde comprobados íntegramente; este nuevo elemento gaseoso no tenía lugar en la tabla periódica, y cuando quieren incluirlo forzosamente en ella, llegaba a producirse tal alteración que puede decirse la hacía fallar totalmente.

Además encontraron que tal elemento no tenía afinidad alguna para ningún otro cuerpo, pues por más pruebas que en tal sentido realizaron tanto RAMSAY como muchos químicos no consiguieron llegase a formar combinación química con ninguno. Precisamente por ser tan inerte e inactivo le dieron el nombre de *argón*, que tal es el nombre griego de dicha propiedad.

Se ha de recordar que por este descubrimiento y estudio del argón obtuvo LORD RAYLEIGH el premio Nobel en 1904, no sólo por la importancia que ya de por sí tiene, sino porque trajo más tarde como consecuencia el descubrimiento de otros gases nobles.

Se nos podría objetar que por tratarse de un descubrimiento esencialmente químico, no debiera figurar en este trabajo; pero no hemos dudado nunca en incluirlo, pues fueron unas determinaciones físicas de densidad las que, casualmente, lo originaron. Piénsese cuantísimas veces habría sido analizado el aire, no sólo en plan de investigaciones, sino incluso como prácticas de enseñanza, llegando hasta determinar cantidad de componentes con precisión de la diezmilésima por ciento, y sin embargo siempre había pasado desapercibido el argón, aun estando aproximadamente en la proporción de un uno por ciento. El resultado esencialmente interesante

no corresponde al motivo del tema propuesto, sino a una incidencia surgida casualmente; y queda puesto claramente de manifiesto en este caso el necesario cumplimiento de las condiciones de inteligencia adecuada, voluntad para el trabajo y constancia en el mismo, que inicialmente hemos dicho debían acompañar a la casualidad. Se deduce además una lección provechosísima, aparte de otras muchas factibles, algunas de las cuales hemos esbozado, referente a los errores en las medidas, pues no sólo deben realizarse éstas con la máxima precisión posible, sino que además el experimentador debe calcular siempre, ineludiblemente, el error límite o posible correspondiente al método empleado, por la aplicación de la importantísima y eficaz teoría de errores. Si la diferencia de resultados que obtenía LORD RAYLEIGH por ambos métodos la hubiera simplemente achacado a ser éstos distintos, no se hubiera llegado a tan espléndido y decisivo hallazgo.

18. UN MÉTODO DE LLUVIA ARTIFICIAL: *Castán* (1947).

Un último descubrimiento casual podemos citar, plenamente reciente y aún en vías de comprobación definitiva, aunque ya con magníficos resultados teóricos y prácticos, y lo hacemos con extraordinaria satisfacción por muy variados motivos. Entre ellos por ser su autor un español, un zaragozano, vinculado a nuestra querida Facultad de Ciencias; y porque, así como generalmente los descubrimientos científicos en seguida se aprovechan para la guerra y la destrucción, este caso es una de esas infrecuentes excepciones en que, por el contrario, unas investigaciones realizadas únicamente con fines guerreros, pueden originar insospechados beneficios económicos en la industria y la agricultura mundiales, al suministrar un procedimiento, quizá definitivo, para provocar artificialmente la lluvia; y ello, no ya sólo por la regulación que de ésta se lograría en ciertas zonas, sino porque en otras se conseguiría evitar esas endémicas devastadoras inundaciones producidas cuando, pasando las tormentosas nubes por ciertas vertientes sin degenerar en lluvias, descargan íntegramente su acuoso contenido en la vertiente opuesta, es decir lográndose así el aprovechamiento racional del agua de lluvia.

Muy antigua es la idea de provocar convenientemente la lluvia. Basta pensar en que los pueblos salvajes, primitivos, necesitaban la regularidad de ésta para sus cosechas y su vida normal, aun mucho más imperiosamente que en la actualidad al carecer de tantos artificiales depósitos de agua como ahora existen. Pero, para conseguirla, dadas su inteligencia y desconocimiento de las leyes que inflexiblemente rigen los fenómenos naturales, es natural acudiesen solamente a conjuros, mezcla de magia y de sus falsas religiones, basados en determinados ritos, danzas, etc., que debían observarse rigurosamente en todos sus detalles, y las cuales, por regla casi sin excepción, necesitaban la intervención de especiales magos o hechiceros capacitados especialmente para ello.

Al querer hoy en día clasificar y buscar la posible razón de tales con-

juros se ha visto que pueden considerarse como basados en dos leyes: primera, la de similaridad, o sea, que cosas semejantes deben producir siempre lo semejante; segunda, la de contacto o contagio, según la cual, cuando unas cosas hayan estado en contacto con otras, aunque sólo fuese un momento, ya continuarán influyéndose mutuamente por tiempo indefinido, sea cual sea la distancia a que se encontrasen.

Así, por ejemplo, creían que la tormenta no podría por menos de producirse al ser imitada mediante tres hombres subidos en sendos árboles, de los cuales uno producía fuertes ruidos (los truenos) golpeando entre sí objetos metálicos; otro entrechocaba ramas encendidas que producían más o menos fuertes destellos (los relámpagos), y el tercero lanzaba algo de agua (la lluvia) sobre objetos próximos. Y también había lugares en los que, con humo, querían imitar las nubes para atraer las verdaderas.

Otros verificaban más o menos complicadas *danzas sagradas* alrededor de vasijas con agua; ofrecían a sus dioses en los templos cerveza a cambio de agua; o recomponían y cuidaban el templo del Dios de la lluvia en épocas de sequía, abandonado en las de abundancia. También existían conjuros en los que se celebraban propiciatorios sacrificios para aplacar o hacerse agradables a los espíritus reguladores de la lluvia, consistentes en matar animales para que el cielo se entristeciese y llorase; en enterrar niños hasta el cuello para que los dichos espíritus hicieran por salvarlos; e incluso otros en los que hasta se llegaba a derramar sangre humana.

Y no faltaban sitios en donde creían eran las maldiciones las que atraían la lluvia; y en consecuencia, para cortar la sequía, se insultaban los vecinos entre sí, y aun directamente a la diosa correspondiente, llegando a lanzar inmundicias contra las casas, o la imagen y el templo de aquella.

Curiosísima y amena resulta la lectura detallada de todos estos conjuros, en ninguno de los cuales existe la más pequeña base científica. Quizá ésta aparezca por primera vez cuando se empezó a ensayar la producción de fuertes explosiones en el seno de las intimidantes nubes por medio de proyectiles o cohetes granífulos para hacer resolver en lluvia las nubes que veían avanzar los campesinos sobre sus rústicos predios, amenazando con aniquiladoras granizadas, por su estado de subfusión, al menos en alguna de sus partes; pero estas fragorosas pruebas no tuvieron buenos resultados.

Luego comenzaron a realizarse experiencias, que aun continúan en esta época, en Australia, Alemania, Nueva Méjico y otros varios lugares, a base de diseminar en las nubes, generalmente por lanzamiento desde aviones que las sobrevolaban, partículas sumamente pequeñas de anhídrido carbónico (vulgarmente llamado "hielo seco"), compuestos de iodo, etc.; así se llegaron a conseguir en algunos casos magníficos resultados de lluvias, y hasta nevadas, intensas, pero sin que sean plenamente satisfactorios, por inseguros.

Sin relacionarse para nada con esta cuestión de la lluvia artificial, hace algunos años, el entonces teniente coronel de nuestra gloriosa e incompa-

rable Infantería don LEOPOLDO CASTÁN se dedicaba, como celoso Jefe del Servicio de Defensa Química en Barcelona, a estudiar la influencia que las condiciones meteorológicas y topográficas podían tener en la formación, propagación y opacidad de las nieblas artificiales utilizadas con fines de ocultación militar, para protegerse de la observación visual por el enemigo.

Con este exclusivo fin había realizado numerosas emisiones de nieblas en muy diversos lugares y condiciones; y así, casualmente, pudo observar que en días nublosos, aunque sin apariencia de que aquella nubosidad fuese a degenerar en lluvia, a los diez minutos aproximadamente de lanzarse la niebla artificial, empezaba una lluvia menuda.

En sus primeras experiencias no se le ocurrió relacionar ambos hechos, atribuyendo la lluvia a un origen plenamente natural, y habiéndose él equivocado al suponerla improbable. Pero la reiteración de tal coincidencia le hace pensar, en el año 1947, que necesariamente debe haber una cierta relación entre la emisión de niebla y la lluvia acaecida. Y entonces es cuando se pone de manifiesto la necesidad de una debida preparación científica para el aprovechamiento de esas casuales coyunturas. El hoy coronel CASTÁN, llevado por sus aficiones culturales, había cursado los estudios de Ciencias químicas en la Facultad de Zaragoza, y ya Licenciado, trabajó, mientras su carrera militar se lo permitió, en el Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas, con tanto éxito fundado y dirigido por el ya otras veces nombrado insigne Dr. DE GREGORIO ROCASOLANO, que le orientó y especializó en Coloidequímica, terminando de inculcarle además ese espíritu universitario por el que no sólo se tiende a preparar a los Licenciados para el desempeño eficaz de sus posibles cargos técnicos, sino que procura aficionarlos a la investigación fomentando sus cualidades observadoras y analíticas que les permita captar los fenómenos para estudiarlos detalladamente, darles la debida explicación y relacionarlos, a ser posible, con otros hechos ya conocidos y comprobados, sirviendo de verificación a sus observaciones y consecuencias.

Fruto de tales enseñanzas es que, en cuanto se da claramente cuenta de existir una indudable conexión entre la emisión de nieblas artificiales y la lluvia, busque cuál puede ser la causa eficiente de ésta. No satisfaciéndole las teorías termodinámicas aplicadas en el extranjero para explicar las experiencias de lluvia artificial hasta entonces realizadas, idea, gracias a su especialización en la Universidad, una teoría completamente original basada en que tanto las nubes como las nieblas artificiales son dispersiones coloidales, aerosoles que, como es lógico, pueden influirse. Y por tanto, si con la nube se mezcla otra dispersión coloidal, la niebla artificial, en la que las micelas o partículas dispersas sean higroscópicas, ionizadas, predominando los iones negativos, se habrá logrado romper la estabilidad de la nube, pues al conseguir la coalescencia de las gotas de agua, al aumento de volumen corresponderá una mayor velocidad de caída, y por tanto la deseada lluvia.

Actualmente se continúan realizando experiencias sobre este método de producción de lluvia artificial, con resultados francamente positivos, ha-

biéndose dado casos interesantes, tales como el de que, existiendo solamente en la atmósfera un solo cúmulo, se lanzase una nube artificial que subió casi verticalmente, dada la calma existente aquel día; al llegar cerca de la nube se desvió ligeramente, yendo a chocar con ella y originándose la correspondiente lluvia. Tal colisión, que pudiera parecer casual, queda también explicada por la corriente de convección de la nube.

Esta teoría ya fué expuesta por su autor en el II Congreso Nacional de Ingeniería celebrado en mayo de 1950, bajo el título de "Pluvio-tecnia"; y es de señalar que, habiéndola acogido en tal ocasión inicialmente algunas personas con gran escepticismo, luego quedaron convencidas tanto teórica como prácticamente.

Dios quiera sea confirmada plenamente, pues entonces correspondería a España la gloria de que los hombres pudiesen ejercer, en lo humanamente posible, el dominio sobre tan esencial meteoro atmosférico acuoso.

De todas estas historias y leyendas, aun siendo solamente las referentes a la Mecánica Física, creemos se deduce claramente la intervención decisiva de la casualidad en muchos e importantes descubrimientos físicos, base fundamental de conocimientos y aplicaciones esencialmente interesantes para nuestra vida, en sus dos aspectos material y social. Pero resaltamos también la necesidad de que el sujeto que haya de captar la consecuencia inmediata a la casualidad presentada ha de estar debidamente capacitado, tanto por sus cualidades de observador tenaz, atento, imparcial y veraz, como por el ineludible pleno desarrollo de sus facultades intelectuales, con imaginación clara, despierta y fuertemente cultivada mediante el estudio profundo de todas aquellas materias que puedan tener relación con el fenómeno observado, para así poder llegar a las convenientes deducciones. No se crea, pues, insistimos, en ser todo cuestión de esperar esa casualidad providencial, sino que es indispensable ponerse en condiciones de utilizarla en todo su valor, si Dios quiere se presente, por medio de intenso y continuado trabajo experimental y de estudio.

Apliquémonos constantemente esta frase de Ovidio: "La casualidad es siempre actual; ten siempre echado tu anzuelo. En el remanso donde menos lo esperes, estará tu pez".

DESCUBRIMIENTOS CASUALES EN MECANICA FISICA

1. EL CENTRO DE GRAVEDAD: *Aristóteles* (350 a. J. C.).
2. EL PRINCIPIO DE ARQUÍMEDES: *Arquímedes* (250 a. J. C.).
3. LA FUERZA DEL AIRE COMPRIMIDO: *Ctesibio* (150 a. J. C.).
4. LA RELACIÓN MATEMÁTICA ENTRE LOS SONIDOS: *Pitágoras*
5. EL PÉNDULO: *Galileo* (1583).

6. SE HACE PATENTE LA NATURALEZA VIBRATORIA DEL SONIDO: *Galileo*. (1583).
7. LAS LEYES DE LOS MOVIMIENTOS PLANETARIOS: *Kepler* (1609).
8. LA MÁXIMA ELEVACIÓN DEL AGUA POR EL VACÍO: *Los fontaneros de Florencia* (1630).
9. LA GRAVITACIÓN UNIVERSAL: *Newton* (1666).
10. LA ESFERICIDAD DE LA TIERRA: *Parménides* (500 a. J. C.)
11. MEDIDA DEL RADIO TERRESTRE: *Erathóstenes* (250 a. J. C.)
12. VARIACIÓN DEL PERÍODO DEL PÉNDULO CON LA LATITUD (ACHATAMIENTO DEL GEOIDE): *Richer* (1672).
13. CONTRACCIÓN EN LAS DISOLUCIONES DE DOS LÍQUIDOS: *Réaumur* (1733).
14. LOS EMULSORES: *X-Bellange* (1766).
15. LA AEROSTACIÓN: *Los hermanos Montgolfier* (1782).
16. AVIACIÓN: INFLUENCIA DEL VIENTO CONTRARIO: *Leonardo da Vinci* (1505); *Lilienthal* (1861); *Cayley* (1809).
FORMA DE LAS ALAS: *Lilienthal* (1874).
FORMAS AERODINÁMICAS: *Cayley*; *Townend*.
LA PALANCA DE MANDOS: *Esnault-Pelterie* (?) (1910) (?)
17. EL ARGÓN: *Lord Rayleigh y Ramsay* (1894).
18. UN MÉTODO DE LLUVIA ARTIFICIAL: *Castán* (1947).

DISCURSO DE CONTESTACION

por el Académico numerario Ilmo. Sr. D. JUAN MARTIN SAURAS

EXCMOS. SRES.:

SRES. ACADÉMICOS:

SEÑORAS Y SEÑORES:

La lectura del trabajo que para su ingreso en nuestra Academia ha presentado el Dr. D. GONZALO GONZÁLEZ-SALAZAR, nos lleva al convencimiento de que no fueron sólo motivos de amistad, como él modestamente supone, los que aconsejaron su nombramiento. El método seguido en la exposición, la lógica irreprochable de que hace uso para razonar el porqué de la elección del tema, sus puntos de vista sobre la necesidad de que a la Historia de las Ciencias, y más concretamente de las Ciencias Naturales, se preste la debida atención, muestran de la manera más clara que nos encontramos ante un hombre de verdadero relieve en la docencia y en la investigación y por tanto el acierto con que habéis procedido al nombrarle miembro de la Institución académica a la que nos sentimos tan honrados de pertenecer.

En efecto, la Historia de las Ciencias Naturales y aun de la Matemática ha estado en realidad abandonada, sobre todo en comparación con el interés que mereció la de los hechos políticos, económicos, artísticos e incluso la misma Historia de la Filosofía y el Derecho.

Todavía creemos que resalta más esta diferencia cuando se observa la atención que se ha prestado al estudio biográfico de altas personalidades que han contribuido de manera relevante al progreso de nuestra cultura en el más amplio sentido. Filósofos, poetas, políticos, escultores, músicos, pintores, etc., han tenido excelentes biógrafos que han estudiado con el mayor entusiasmo la vida y la obra no tan sólo de las grandes figuras que en esos campos han existido, sino incluso de aquellas que si bien han realizado labor meritoria no puede decirse de ellas que marcan un hito en la actividad a que se dedicaron. Y lo mismo podríamos decir sobre el estudio de los hechos. Los llamados por antonomasia acontecimientos políticos han sido estudiados escrupulosamente hasta sus últimas consecuencias; sin embargo, existen muchos hallazgos científicos que, aun teniendo tanta o más importancia en la vida de la Humanidad que aquéllos, no han merecido la atención debida.

Desde principios de este siglo se va subsanando esta deficiencia, y cada vez van apareciendo un mayor número de biografías y estudios his-

tóricos de los más importantes descubrimientos realizados en el campo de las Ciencias Naturales. Figuras como PASTEUR, CAJAL, los CURIE, MAXWELL, EDISON, etc., han sido estudiadas con el máximo interés y sus biografías han despertado, aun en el gran público, la admiración que merecen. Los grandes químicos han tenido, principalmente en Alemania, autores que han sabido recoger los rasgos principales de su vida y de sus trabajos con verdadero acierto. Finalmente los descubridores de elementos químicos han gozado en todas las épocas de una aureola que ha trascendido incluso hasta las gentes no idóneas, y las grandes emociones que el descubrimiento de un nuevo elemento lleva consigo, quizás porque su búsqueda ha sido de las más apasionantes, han tenido siempre comentaristas destacados. De entre estos tipos de libros debemos hacer una excepción citando el libro de la SRTA. WEEK sobre "Los elementos químicos", no ya sólo por la importancia del mismo, el gran esfuerzo realizado por la autora para adquirir los documentos originales, la destreza con que está escrito y la divulgación que en el mundo alcanzó, sino también, como dice JIMENO, porque en dicho libro, la atención y acierto con que han sido recogida la labor que en este capítulo de la Ciencia realizaron los investigadores españoles merece nuestra gratitud.

DATOS BIOGRAFICOS

Conocí al Dr. GONZALO GONZÁLEZ-SALAZAR GALLART en octubre del año 12; los jóvenes que entonces empezábamos nuestro sexto curso de Bachillerato en el Instituto de Zaragoza cruzábamos alegres nuestros saludos y hacíamos indefectiblemente alusión a que nuestra convivencia de tanto curso terminaría probablemente aquel año. Había también, como en todos los cursos, alguna cara nueva; eran aquellos compañeros que por primera vez llegaban a nuestro Centro y se les veía, un poco aislados, contemplar absortos la desventoladura con que los antiguos nos movíamos; aquel año GONZÁLEZ-SALAZAR era uno de éstos. Pronto pasó a ser además de un compañero, un amigo. Desde entonces hemos mantenido la amistad más sincera y cordial; por ello comprenderéis con cuánta satisfacción cumplo vuestro encargo de contestar al discurso de tan buen amigo y tan destacado cultivador de la Física.

El Dr. GONZÁLEZ-SALAZAR tiene la suerte de pertenecer a ese grupo de hombres que desde muy jóvenes sienten la responsabilidad y el amor al trabajo. Sus notas en el Bachillerato, cuyos cinco primeros cursos los hizo en las Escuelas Pías de Zaragoza, son casi siempre Sobresaliente con Matrícula de honor. La misma tónica mantiene a lo largo de su carrera de Ciencias Físicas y en los respectivos grados de Bachiller y Licenciado. Es, pues, uno de los más aventajados alumnos que nuestra Facultad de Ciencias ha tenido, forjado por aquel gran docente que fué nuestro D. JERÓNIMO VECINO y de quien el Dr. GONZÁLEZ-SALAZAR guarda imperecedero recuerdo.

En 1924, después de algunos años de trabajo bajo la dirección de tan destacado maestro como el profesor Dr. D. BLAS CABRERA Y FELIPE, pre-

sentó su tesis doctoral sobre "Variación de la constante dieléctrica de las mezclas de algunos alcoholes y el agua con su composición", que también mereció la máxima calificación.

Con la misma brillantez que la carrera de Ciencias hizo también la de Profesor Mercantil. A estos estudios le llevó sin duda su admiración y cariño hacia su padre que durante tantos años fué prestigioso profesor de la Escuela de Comercio de Zaragoza.

Siempre su vocación principal era el estudio de la Física y el Profesorado. Desde bien joven actuó como tal en nuestra Facultad, y desde Ayudante de Clases Prácticas, profesor Auxiliar y Encargado de diferentes Cátedras, prestó señalados servicios a la misma, ya que siempre puso toda su voluntad y talento en el mejor desempeño de sus funciones.

En febrero de 1936 obtuvo por oposición la cátedra de Física experimental de la Universidad de Murcia, en cuya Facultad desempeñó el cargo de Decano para el que fué nombrado en noviembre de 1939. En diciembre de este mismo año fué agregado a la Universidad de Barcelona para explicar aquella misma asignatura. Algunas veces he oído hablar a SALAZAR con el mayor elogio del ambiente de la Universidad catalana; de ella me consta que guarda el mejor recuerdo. Pero en las resoluciones de los hombres pueden mucho las circunstancias, y así nos explicamos cómo a pesar del atractivo de la gran población y de lo acogedora que para él fué la Facultad de Ciencias de Barcelona viniera, en cuanto tuvo ocasión, a esta Facultad en la que se formó, a esta su Zaragoza donde tiene además fuertes lazos familiares y de amistad y donde prácticamente ha pasado toda su vida.

A su magnífica labor docente añade todavía el profesor GONZÁLEZ-SALAZAR sus valiosos trabajos en el campo de la investigación, habiendo publicado interesantes aportaciones como son, por no mencionar más que algunas, "Variación de la densidad del alcohol propílico con la concentración" y "Sobre la constitución molecular de algunos hidratos alcohólicos". Finalmente, su interés sobre la Historia de la Física le ha llevado a la publicación de "Hechos físicos hace cien años" en la revista de esta Universidad y al estudio que hoy comentamos.

Hemos trazado a grandes rasgos las principales características del nuevo Académico; hagamos ahora algunos comentarios sobre

LA CASUALIDAD EN LOS DESCUBRIMIENTOS CIENTÍFICOS

(HISTORIAS Y LEYENDAS)

Por lo que al concepto de casualidad se refiere, nada hemos de añadir a lo expuesto por GONZÁLEZ-SALAZAR; nos parece que ha tratado de la cuestión desde los diversos puntos que puede ser considerada y no nos queda más que resaltar nuestra adhesión a lo dicho por él.

En nuestra búsqueda de historias y leyendas que nos pongan en conocimiento de descubrimientos casuales, preferentemente del campo de la

Química, hemos podido apreciar que si bien en este aspecto no podemos decir que se haya hecho una labor de verdadero rigor histórico, si consideramos cierta la existencia de estos descubrimientos casuales; algunos de ellos los hemos visto descritos de manera distinta, según el autor que los narra, pero en el fondo hay una verdadera coincidencia y las discrepancias son puramente formales que dependen del temperamento del autor y sobre todo de la clase de obra en que se describen.

En la lectura de historias y leyendas, llevada a cabo con motivo de mi contestación al profesor GONZÁLEZ-SALAZAR, he tenido la ocasión de confirmar una vez más la idea que ya antes tenía de que la desatención hacia los hombres de ciencia es algo inherente a la Humanidad.

El Dr. GONZÁLEZ-SALAZAR es hombre que siente en lo más hondo a España, y este sentimiento, y su afán de que los españoles estuviéramos dotados de la máxima virtud, le lleva a aportar referencias de hombres ilustres de nuestra propia España en que se pone de relieve nuestra indiferencia por nuestro patrimonio científico y más aún hacia nuestros científicos. Con ello pretende corregir este abandono nuestro, y es indudable que una manera de poder corregirlo es poniendo de manifiesto su existencia. Por mi parte no es que discrepe de tales apreciaciones, es únicamente que trato de diluir. Podríamos decir que no es el español, es el hombre quien se tiene que hacer mejor.

Las dificultades que hubieron de vencer, y la lucha tenaz sostenida contra el ambiente que les rodeaba por tan relevantes figuras como los LEBLANC, CURIE, PASTEUR, etc., en Francia, son buena prueba de lo que decimos. En Alemania podríamos citar muchos casos, pero, en nuestro deseo de limitarnos lo más posible, destacaremos por su significación y por la favorables circunstancias que en él concurrieron el de JUSTUS VON LIEBIG. Es muy posible que en Química no haya otra figura que le supere. Fué nombrado profesor de la Universidad de Giesen a una edad de 21 años, constituyendo asombro en los medios universitarios. La pequeña ciudad de Giesen pasó a ser el lugar más relevante para la formación de los Químicos; a Giesen concurrieron estudiantes de todo el mundo, y de aquel Centro salieron científicos que fueron grandes figuras de la Química en los más diversos países. El prestigio en su país era extraordinario. Aun así, sus ideas sobre los abonos químicos no fueron aceptadas en Alemania a pesar de su participación personal en tal empresa, sino en Inglaterra donde fueron realmente acogidas y seguidas. Casos análogos podríamos citar de algunos ilustres investigadores de los más diversos países.

Todo lo dicho, sin contar que en muchas ocasiones se atribuye el fracaso de una idea, de un producto o de un negocio, a la simple indiferencia y preferición de las gentes por las cosas de su tierra, cuando la realidad es que no fué tal la causa del fracaso sino falta de oportunidad y más aún la falta de una adecuada preparación del ambiente.

Sirva como ejemplo de lo dicho el caso de la fabricación de cerillas. BÖTTGER, químico alemán, fué quien primero preconizó el empleo del fósforo rojo en lugar del ordinario para tal fin, y en Alemania fué donde primero se instaló una fábrica de este tipo de cerillas. Pero a las gentes

les pareció excesivamente molesto el que las tales cerillas necesitasen de rascador especial para su encendido, y el negocio fracasó. Años más tarde, en Suecia se hizo una previa preparación del ambiente con la propaganda de los inconvenientes del fósforo incoloro, su facilidad de inflamación, su gran toxicidad, los casos de necrosis, etc.; todo ello aconsejaba la sustitución por el fósforo rojo. Así se introdujeron rápidamente en el mercado estas cerillas, que recibieron el nombre de suecas. No hace falta decir que las cerillas suecas constituyeron un negocio extraordinario; en todo el mundo se consumieron, y naturalmente también en Alemania.

Citaremos ahora algunos descubrimientos debidos a la casualidad, la cual, como veremos, se ha dado no ya sólo en el descubrimiento de hechos, sino también en que por un acontecimiento casual se haya emprendido una investigación, y todavía más, el que la casualidad haya marcado el camino científico de algún ilustre investigador.

ALGUNOS DESCUBRIMIENTOS CASUALES

RAYOS X

Nos situamos en la época en que se inició el estudio del efecto que produce la descarga eléctrica entre dos electrodos colocados en un tubo cerrado donde existe aire enrarecido. En estos tubos de CROOKES llamaba la atención la luz fría que se produce, y al estudio de este fenómeno se hallaban dedicados no pocos investigadores de diversos países; entre éstos el profesor alemán RÖENTGEN. Un día observó que las placas fotográficas situadas en las proximidades de estos tubos se habían velado a pesar de estar envueltas en papel negro; esta misma observación se hizo en diversos laboratorios, pero en tanto que los demás siguieron sus investigaciones sin dar importancia a tal observación, RÖENTGEN planeó un conjunto de experiencias para tratar de explicarlo.

En uno de estos trabajos, cuando se disponía a abandonar el laboratorio e incluso había apagado la luz, se dió cuenta de que había dejado el aparato en marcha y se volvió para desconectar el carrete de inducción; llamó su atención una luz procedente de un sitio alejado del tubo de Crookes al que por cierto había recubierto con un cartón negro. Aquella luz era emitida por una pantalla de platino-cianuro. Era sabido que esta sustancia fosforece, pero en aquel momento en el cuarto no había luz alguna que provocara esta fosforescencia. NECHAEV, en su atrayente obrita sobre los "Elementos químicos", cuenta que cuando algún tiempo después le preguntaron a RÖENTGEN qué pensó cuando percibió esa luz, contestó: "¿Qué fué lo que pensé? No pensé nada, empecé a experimentar".

De aquellas experiencias ocasionadas por esta observación casual resultó el conocimiento de los llamados por su descubridor rayos X y que, actualmente, en homenaje al mismo llamamos rayos Röntgen.

No deja de ser también interesante que, al tratar de explicar el origen

de estos rayos, el sabio POINCARÉ lanzara la idea de que estos rayos se originan en todos aquellos sitios donde se produce fuerte fosforescencia, y que cuando un gran número de investigadores quisieron comprobar esta errónea suposición de tan eminente científico, uno de ellos, BECQUEREL, realizara sus famosas experiencias que condujeron nada menos que a la radioactividad.

LOS COLORANTES ARTIFICIALES

Pocos descubrimientos podrán ser comparables al de estos colorantes, en ser tan pródigos en motivos casuales y tener una historia tan fascinante y llena de leyendas y anécdotas.

RUNGE era un joven profesor de la Universidad de Breslau; las inquietudes científicas de este hombre son extraordinarias; su afán es hacer cosas. En la Universidad no se desenvuelve como él desearía; no tiene ambiente, no tiene los medios de trabajo que desea. Ello le lleva a abandonar la Universidad y acepta un puesto de químico director en una fábrica situada en la pequeña población de Orianenburg. Allí no tiene tanta consideración social, no importa; tampoco le pagan bien, no importa; ni siquiera le pasa por la imaginación pedir mejora de sueldo, ni participación en los pingües beneficios que en la fábrica produce su método de preparar estearina con la que se fabrican tan excelentes bujías.

Se hallaba trabajando en su laboratorio cuando le anunciaron la visita de dos damas, madre e hija. El no sabía, a pesar de que hacía tiempo que las conocía, que la madre era accionista de la fábrica, pero sí sabía que amaba a la hija. Con la deferencia que es de suponer se dispuso a mostrarles todas aquellas instalaciones. De entre las cosas que más llamó la atención a la joven eran unos charcos de un líquido negruzco abandonado y preguntó: "¿Esto negro qué es?" "Alquitrán", contestó RUNGE. "En la fábrica de gas del alumbrado donde compramos las aguas amoniacales para nuestros abonos no lo separan bien y tenemos que ser nosotros quienes lo separemos y dejemos por ahí, pues para poco sirve". Siguió la visita pero la joven continuaba observando aquel alquitrán. Por fin se decidió y dijo: "Señor Runge, si yo estuviera en su puesto no pararía hasta que no desentrañara qué tiene ese misterioso alquitrán". RUNGE puso en principio cara de asombro, luego su rostro se iluminó e inmediatamente dispuso que unos obreros llevaran a su laboratorio unos recipientes conteniendo de aquel líquido. Aquella misma noche pasó muchas horas trabajando; no pasaron muchos días y RUNGE hacía las primeras destilaciones de alquitrán de hulla. Entre los productos de destilación había uno al que denominó *kianol*.

HOFMAN era un joven estudiante de Química de la Universidad de Giesen donde explicaba y trabajaba una de las más grandes figuras que la Química ha tenido, JUSTUS VON LIEBIG. De entre todos los químicos y científicos de aquella época al único que impresionó la lectura de los trabajos de RUNGE fué a este joven HOFMAN. Cuando ya licenciado quiso

trabajar para su tesis doctoral eligió el estudio del alquitrán. Determinó la composición del kianol y luego, revisando su fichero, encontró que aquella fórmula la habían encontrado tres investigadores más: UNVERDORFEN, que la había observado al tratar índigo con sosa y que le llamó cristalina; ZININ, ruso, que le llamó bencidam, y finalmente FRITSCH, que le llamó anilina. Este nombre es el que ha perdurado. Pero como dice HOFMAN, la gloria de haberlo encontrado en el alquitrán de hulla y la de haber sido el primero que destiló este producto corresponde a RUNGE. Después, al correr el siglo XIX, vinieron los célebres trabajos de HOFMAN realizados en Inglaterra, no en Alemania, donde se estudió a fondo la destilación del alquitrán y la fabricación de colorantes artificiales.

En tanto, RUNGE continuaba solo en Orianenburg luchando contra la incompreensión de un Consejo de administración. Había obtenido colorantes, había teñido; nada, el negocio iba bien, con lo que ya tenían y no había por qué arriesgarse con cosas nuevas. Finalmente, incluso abandonó la fábrica. Una persona guardó para él afecto y consideración; HOFMAN no olvidó jamás que fué RUNGE quien por vez primero inició el camino que él siguió con tanto éxito. Tampoco RUNGE olvidó nunca a la muchacha que le impulsó a estudiar el alquitrán. Hoy sabemos que muy pocas cosas, quizá ninguna, ha contribuido de manera tan eficaz a la creación de la gran industria alemana y aun al progreso de su química como el producto mencionado.

LA ALIZARINA

LIEBIG había pasado a ser profesor en la Universidad de Munich y, según nos cuenta D. JOSÉ CASARES en una conferencia dada en Zaragoza con motivo del Congreso celebrado en el año 40 por la Asociación Española para el progreso de las Ciencias, exigió no ocuparse directamente de la enseñanza. Para este fin se nombró a BAYER, que, joven aún y lleno de energía, montó el laboratorio que tanto esplendor había de tener. En dicho laboratorio trabajaban GRABE y LIBERMAN, los cuales, siguiendo un método de su gran maestro, trataron alizarina con cinc y obtuvieron así antraceno; fácil es suponer que con esta reacción en la mano se llegaría pronto a conocer la composición de la alizarina y luego a la síntesis de este colorante. GRABE pertenecía a ese tipo de químicos que en aquel entonces estimaban que la investigación científica no debe pensar en la explotación de sus descubrimientos y por esto publicaba sus trabajos sin ninguna preocupación. Pero ya en aquella época había buenas fábricas de colorantes en Alemania y éstas no perdían nunca de vista lo que en el laboratorio de BAYER se hacía. La fábrica de Ludwigshafen trató de fabricar y poner a punto la industria de estos colorantes, lo que consiguió con las indicaciones de GRABE. También en Londres se seguían los trabajos citados, y un joven químico llamado PERKIN, discípulo y colaborador de HOFMAN, consiguió también la preparación de alizarina. Éste no pensaba

como GRABE y se dispuso inmediatamente a fabricarla; ello dió lugar a una fuerte lucha sobre la posesión de la patente, pero llegaron a un acuerdo y ambos pudieron fabricar. La alizarina fué el primer golpe realmente duro que dieron los colorantes de alquitrán; siempre se creyó en Inglaterra y aun en Francia que estos colorantes artificiales no pasarían de ser un sustitutivo. Sin embargo, la alizarina demostró lo contrario; el color era como el de la alizarina obtenida de la rubia; su resistencia a la agresión era mejor todavía, y mientras la natural no pasaba de tener una riqueza de 90 %, la sintética era totalmente pura. Lo peor, sin embargo, era que a estas cualidades añadía la de ser más barata, y aunque en principio se trató de resistir la competencia, al cabo de poco tiempo los agricultores franceses, que tantos beneficios obtenían con el cultivo de la rubia, hubieron de dedicar sus tierras a la siembra de otros productos. La fabricación de alizarina era todavía defectuosa, el rendimiento obtenido para igual cantidad de materia prima y llevada, al parecer la fabricación de la misma manera, era muy variable. Los técnicos no podían averiguar el porqué de ésto, mas el hecho era indudable; y fué la casualidad quien vino en su ayuda. En la fábrica los obreros hicieron la observación de que el rendimiento dependía de la dirección del viento. Entonces fué cuando los químicos observaron que si la chimenea no tiraba bien pasaba aire a la pasta y el rendimiento era mayor; la adición de un oxidante resolvió el problema definitivamente.

LA BENZOPURPURINA

DUISBERG era un muchacho de familia modesta que había estudiado Química con gran aprovechamiento; cuando ya doctor, pensó que podría entrar en la fábrica de colorantes que FEDERICO BAYER había fundado en Elberfeld, porque su madre y Bayer se conocían de cuando niños, habían ido juntos a la misma escuela. Sin embargo, no es que tomase esta decisión solo porque viera dónde le era fácil colocarse, no; es que su gran ambición era la industria; su ilusión era engrandecer el país por medio de la Química; soñaba y se veía dirigiendo aquella fábrica de Elberfeld; veía cómo se hacían nuevas construcciones, cómo de aquella fábrica salían nuevos colorantes; esa emoción, ese entusiasmo, ese afán, ese no sentir fatiga para el trabajo, creaban el terreno apropiado para que la casualidad viniera en su ayuda y logró entrar en la fábrica y ser director y que bajo su dirección se creara la fábrica de Leverkusen, y todavía fué uno de los que más contribuyeron a terminar con la perniciosa competencia que las fábricas alemanas se hacían y que se llegara a fundar la I. G.

DUISBERG trabajaba ya en Elberfeld cuando la casa "Agfa" de Berlín lanzó al mercado su rojo congo; este colorante llamó la atención, pero DUISBERG encontraba que no era rojo lo suficientemente vivo, y a partir de este momento su interés se centró en la obtención de un colorante rojo; para eso partió de la toluidina; pensó que copulando el ácido naf-

tiónico con un grupo azoico de aquel cuerpo lograría su propósito. Trabajaba incesantemente; cientos y cientos de tubos de ensayo quedaban al anochecer para que el mozo, al día siguiente, los tuviese limpios de nuevo para reemprender la tarea. Una mañana agotó los tubos de ensayo, y cuando pidió más, el mozo le advirtió que el día anterior no había terminado la limpieza y habría de esperar a que se los limpiara; impaciente, fué él mismo hacia la gradilla de tubos del día anterior con intención de limpiarlos; entonces se fijó que en uno de ellos había un color rojo brillante; allí estaba el colorante rojo que tanto había buscado. Poco después se vendían grandes cantidades de benzopurpurina, el colorante rojo más apropiado para teñir el algodón.

Cuando un colega le decía a DUISBERG: “¿Así es que fué usted el que descubrió la benzopurpurina?”, éste contestó: “No, fuimos DORNZEIF (el mozo) y yo. La reacción era más lenta de lo que yo imaginaba y a no dar la casualidad de que el mozo dejó estar toda una noche el tubo de ensayo es muy probable que no lo hubiese encontrado”.

“¿Entonces, DUISBERG, usted acepta eso de la casualidad?” “Naturalmente, ¿pero, es que usted no lee los periódicos?” “¿Pues...?” “Hace algunos días leí que dos médicos querían probar el efecto de la naftalina en unos perros (según unos, en perros; según otros, en el hombre); fueron a la farmacia por ella y aunque el farmacéutico llegó después corriendo para avisar que por error en lugar de naftalina les había dado acetanilida ya era tarde, pues se la habían dado al animal objeto de experimentación. De esta manera se llegó a saber que la acetanilida es un febrífugo”.

En la fábrica de Elberfeld había un subproducto que empezaba a constituir una verdadera preocupación; cientos de kilos de paranitrofenol se amontonaban diariamente sin saber qué hacer con él; la acetanilida se usaba como febrífugo y DUISBERG pensó que pues la molécula de acético copulada a la de anilina había llevado a la acetanilida, ¿por qué no ensayar a copularla con otros productos? Quizá se pudiera probar a hacer algo con el acético y el fastidioso paranitrofenol. Aquel HINBERG que tanto se extrañaba de la casualidad fué el encargado de este trabajo y no tardó mucho en llegarse a fabricar fenacetina, que superaba a la acetanilida, pero no se paró aquí en Elberfeld, sino que la labor de conseguir anti-piréticos con derivados del alquitrán y acético condujo a la aspirina.

INDIGO

Las fábricas de colorantes empezaron por lo tanto a su vez a ser las preparadoras de productos farmacéuticos. Se habían hecho progresos que aun hoy nos parecen inverosímiles por la rapidez con que se llevaron a efecto; pero todavía faltaba la última conquista cumbre, la preparación del indigo. En Inglaterra se temía que esto llegara y se pensaba en las grandes plantaciones de la India; se estudiaba la manera de poder compe-

tir cuando esto llegara. Se conocía que ya en el laboratorio de BAYER en Munich se había conseguido su preparación, no faltaba más que resolver el problema industrial. En la Badische Anilin und Soda Fabric se trabaja activa y secretamente en vencer las dificultades técnicas; una de las últimas a vencer fué el producir el sulfúrico concentrado y fumante a precio económico; se llevaba consumido un millón de marcos en estas investigaciones. NEUMAN había logrado sintetizar el añil a partir del ácido antranílico; para preparar éste se partía de naftalina y se la oxidaba con sulfúrico fumante, pero esta reacción transcurría con lentitud desesperante y había que mantener la temperatura entre límites determinados. El Consejo de administración de la fábrica de Ludwigshafen se empezaba a impacientar; las investigaciones sobre el índigo consumían muy crecida parte de los pingües beneficios que la alizarina proporcionaba, la cual por otra parte no había requerido más que un par de meses para lograr su fabricación. El químico director pidió un poco de paciencia y manifestó que se lograría la fabricación del índigo. En el año 1897 se trataba de ensayar una vez más la reacción entre naftalina y sulfúrico; en aquel ensayo se rompió el termómetro y con gran sorpresa el operador vió cómo después de caer sobre la masa el mercurio del termómetro se aceleraba de manera extraordinaria la reacción. La fabricación del índigo empezaba aquel mismo año.

En esa novela tan sugestiva que SCHENZINGER ha escrito con el título de "Anilina" se da el siguiente balance. En 1897 la India inglesa exportó diez mil toneladas de índigo; Alemania seiscientas. En 1911 la exportación inglesa había bajado a ochocientas toneladas y la alemana había subido a veintidós mil.

El éxito de la preparación del índigo fué tal que en el mundo se llegó a tener el convencimiento de que los químicos serían capaces de sintetizar los productos más complicados; de tal suerte llegó a arraigar esta idea que según CASARES GIL los financieros ingleses trataban por aquel entonces de emprender grandes plantaciones de árboles de la quina en las Indias holandesas; pero, ante el temor de lo ocurrido con la rubia y los indigóferos, el Gobierno inglés se dirigió a BAYER preguntándole si creía que los químicos alemanes lograrían sintetizar la quinina. BAYER contestó que no y que la síntesis era muy difícil. El tiempo le dió la razón.

EL DESCUBRIMIENTO DE POZOS PETROLIFEROS

A mediados del siglo XIX el afán de leer lleva consigo la apetencia de bujías y se busca también la producción de diversos tipos de líquidos quemables en cualquier suerte de quinqué. Es época en que se ha iniciado la destilación de ciertos esquistos y se utilizan para el alumbrado los productos líquidos resultantes de esta destilación. También se inicia la destilación de lignitos y se idean entonces los hornos para esta destilación y se estudian los recintos de condensación; se empiezan a obtener los alquitranes de lignito y se busca la preparación de parafina a partir de estos productos. El principal motivo de estos procesos es encontrar parafina

para fabricar bujías o líquidos combustibles para alumbrado. Sobre todo en Alemania, rica en lignitos, se montaron pequeñas industrias que fueron desarrollándose prósperamente. Pero en el año 1859, en el Estado de Pensilvania, dos americanos pretendían perforar un pozo artesiano; cuando ya estaban hacia los veinte metros de profundidad fueron sorprendidos por la súbita salida de líquido en cantidad abrumadora; mayor fué la sorpresa cuando observaron que no era sino petróleo lo que en caudal tan grande salía por el tubo; a partir de esto la búsqueda del petróleo en aquellos parajes se acentuó con actividad americana y al poco tiempo el quinqué de petróleo sustituía ventajosamente a todos aquellos otros métodos de alumbrado. La naciente industria del lignito sufrió rudo golpe con la competencia de petróleo, pero de esta competencia surgió, como casi siempre, no la anulación de esa industria sino su cambio de orientación; en principio se defendieron con el empleo para la fabricación de briquetas, para conservación de maderas, etc., y finalmente la destilación de lignito empieza a entrar en competencia con el petróleo, no en su insignificante aplicación del alumbrado, sino en la enorme cantidad de aplicaciones que actualmente tiene merced al gran número de productos que pueden obtenerse.

EL CASO DE GAY-LUSSAC

De cómo este ilustre químico y físico francés fué captado para la investigación científica, tenemos una simpática referencia en el libro de JOHN READ, "El humor y humanismo en la Química".

Cuenta este autor que GAY-LUSSAC era un joven un tanto aventurero, no poco romántico y de carácter jovial. Había cursado su carrera de Ingeniero y vivía con cierta despreocupación aquellos años que siguieron a la Revolución Francesa. Un día entró en una tienda de París. Detrás del mostrador estaba una encantadora muchacha de 17 años, la cual leía, con gran interés, en los intervalos libres que le dejaban su atención a los clientes, un libro. Incitado por su curiosidad trató de averiguar lo que la joven leía y quedó un poco perplejo al cerciorarse de que se trataba de un libro de Química. Este episodio marcó el destino del joven GAY-LUSSAC ya que ello actuó como poderoso catalizador para llevar a este joven despreocupado a reemprender con gran tesón su estudio y trabajo en esta disciplina que tantos días de gloria le había de proporcionar.

En cuanto a Josefina, que así se llamaba la lectora del libro de Química, os diré que con el tiempo pasó a ser la señora GAY-LUSSAC.

LOS EXPLOSIVOS

La figura de ALFREDO NOBEL es sobradamente conocida. La Institución de los premios que llevan su nombre le ha dado en el mundo un relieve merecido, y si los expertos saben de la gran labor que realizó y del coraje que tuvo para llevar a cabo sus experiencias, los demás saben que se trata

de un hombre benefactor de la Humanidad, lleno de altruismo y ardiente partidario de la paz.

La fabricación de la nitroglicerina está llena de complicaciones, y las vicisitudes que llevó consigo por las inesperadas explosiones a que daba lugar necesitaron de toda la habilidad experimental, de toda la tenacidad y de todo el valor de NOBEL, para llegar a vencer en el manejo de este explosivo. Sin embargo, la casualidad fué quien vino en ayuda de NOBEL para resolver definitiva y satisfactoriamente el problema.

W. GREILING, en su libro "La Química conquista el mundo", nos cuenta cómo la nitroglicerina para la venta se transportaba en picheles de hojadelata y cómo para evitar el golpe entre los mismos se rellenaban los huecos con ese material de relleno tan usado por los alemanes y que conocemos con el nombre de kieselgur o tierra de infusorios. En una ocasión uno de esos picheles mal tapado derramó su líquido, que fué absorbido por la tierra de infusorios. Advertido esto por NOBEL experimentó sobre ello y vió la gran capacidad de absorción del kieselgur para la nitroglicerina, y de este modo se consiguió pasar al conocido explosivo denominado dinamita.

También la casualidad vino en ayuda de NOBEL para conseguir el gran explosivo al que denominó gelatina explosiva. GREILING nos lo describe del modo siguiente: "En las postrimerías del año 1875 se produjo NOBEL una pequeña herida en un dedo y, según costumbre de la época, se la cubrió con una película de colodión para protegerla contra toda posible infección; la herida le impidió dormir, y a las dos de la madrugada se le ocurrió la idea de probar si el algodón pólvora se disolvería en nitroglicerina, al igual que en otros líquidos. De esta experiencia, que resultó positiva, se llegó rápidamente a comprobar que la masa gelatinosa que así se formaba tenía tales propiedades que constituía la materia de mayor poder explosivo hasta entonces conocida".

Sus industrias de explosivos pusieron a NOBEL en posesión de una gran fortuna, y antes de morir pudo otorgar un testamento en el que dejaba un capital de 32 millones de coronas suecas para que los intereses se repartieran en cinco premios que llevarían su nombre y se adjudicarían anualmente.

* * *

Permitidme, para terminar, que en nombre de todos dé la más cordial bienvenida al nuevo académico y que en nombre de todos le asegure que si no fué la amistad la que determinó su nombramiento sí es fraternal la amistad con que se le recibe. Por lo tanto, le ofrecemos o al menos así sinceramente lo sentimos un ambiente en el que pueda desenvolverse gratamente. Trabajar por el esplendor de nuestra Academia es en definitiva trabajar por España. Con este ambiente y esta meta y dadas las cualidades del DR. GONZÁLEZ SALAZAR no tardarán en ser realidad los grandes éxitos que de su colaboración esperamos.

LOS PFAFFIANOS Y LA FUNCION DE APOYO EN EL ESTUDIO DE LOS CUERPOS CONVEXOS

por R. RODRIGUEZ VIDAL

1. FORMAS DIFERENCIALES LINEALES. — Es bien sabido que, desde GAUSS (1827), la geometría de una superficie se reduce a la consideración de dos formas diferenciales cuadráticas

$$(I) \quad ds^2 = E du + 2 F du dv + G dv^2$$

$$(II) \quad L du^2 + 2 M du dv + N dv^2$$

que cumplen la oportuna condición de integrabilidad. Obras didácticas clásicas, respondiendo a esta idea, son las de L. BIANCHI [1] y W. BLASCHKE [2].

Sin embargo, ha venido a ofrecer evidentes ventajas, fundamentar este estudio en la consideración de las formas diferenciales lineales, o pfaffianos. En este sentido está redactada la moderna obra de BLASCHKE [3].

Para lograr este objeto son imprescindibles ciertas nociones sobre el álgebra de las formas externas, y sobre la operación de diferenciación externa, según las ideas introducidas por E. CARTAN [4] y por KHALER [5]. En todo lo que sigue trabajaremos exclusivamente con pfaffianos de dos variables, para los que reservaremos siempre las letras ω ó σ . En cuanto a la notación convendremos:

a) El *producto externo* se indicará con corchetes, siendo por tanto:

$$[\sigma_1 + \sigma_2, \sigma_3] = [\sigma_1, \sigma_3] + [\sigma_2, \sigma_3]$$

$$[\sigma_1, \sigma_2] = -[\sigma_2, \sigma_1] \quad ; \quad [\sigma_i, \sigma_i] = 0$$

De aquí resulta, que si $\sigma_i = p_i du + q_i dv$, que es:

$$[\sigma_1, \sigma_2] = (p_1 q_2 - q_1 p_2) [du, dv]$$

b) La *diferenciación externa*, que se aplica a pfaffianos, se indicará simplemente por d , como la ordinaria, que se aplica a escalares, no pudiendo existir confusión entre ambas, sin más que atender a la naturaleza del argumento a que se aplican. Es, por tanto:

$$d\sigma = [dp, du] + [dq, dv] = (q_u - p_v) [du, dv]$$

donde se pone $p_u = \frac{\partial p}{\partial u}$, etc. Y asimismo

$$d(a, \sigma) = a d\sigma + [da, \sigma].$$

Un resultado importante es que: el diferencial externo de una diferencial exacta, es idénticamente nulo.

c) Finalmente, deberemos usar la fórmula general de GREEN, que en esta notación se expresa:

$$\int_R d\sigma = \int_{dR} \sigma$$

donde σ representa un pfaffiano, cada integral es del orden de multiplicidad que corresponde a su respectivo dominio de integración, y dR indica el contorno del dominio R .

Estos son los recursos que serán utilizados más adelante en el estudio de ciertas expresiones relativas a las superficies convexas cerradas y limitadas.

2. FUNCIÓN DE APOYO DE UNA SUPERFICIE CONVEXA. — Esta noción (que en las figuras planas ya había sido utilizada incidentalmente por CAUCHY), ha sido introducida sistemáticamente para el estudio de los cuerpos convexas por MINKOWSKI [5], T. 2, págs. 231, etc., y esencialmente consiste en lo siguiente:

Llamemos K_x a la superficie del cuerpo convexo, y tomemos en su interior un punto O , como centro de una esfera unitaria de superficie U . Refiriendo estas figuras a un sistema de coordenadas cartesianas con origen en O , tracemos la normal desde O a cualquier plano tangente a la superficie K_x . Esta recta corta a U_ξ en el punto (ξ_1, ξ_2, ξ_3) , que en la representación esférica de K_x , es la imagen del punto de contacto de dicho plano tangente. Ahora bien: la distancia desde el centro a tal plano, viene a ser una función de dos variables independientes

$$h(\xi_1, \xi_2, \xi_3), \text{ con } \xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 = 1, \quad (1)$$

a la cual se llama *función de apoyo* (Stützfunktion) de la superficie K_x . Esta función completa, pues, la representación esférica de la superficie, a la que determina: sus valores están distribuidos sobre la esfera unitaria. Se ve inmediatamente que la elección del punto O no introduce ninguna modificación esencial a las consideraciones que siguen.

En el trabajo de MINKOWSKI (loc. cit.), se expresa la función de apoyo, tomando las dos coordenadas esféricas como variables independientes:

$$\xi_1 = \sin \theta \cos \psi; \quad \xi_2 = \sin \theta \sin \psi; \quad \xi_3 = \cos \theta; \quad h = h(\theta, \psi) \quad (2)$$

Esto hace, naturalmente, que las fórmulas obtenidas tengan todas un aspecto muy asimétrico. En lo que sigue utilizaremos sistemáticamente la

forma (1), y los resultados serán simétricos respecto a las tres variables. Cuando las tres se consideren como independientes, utilizaremos para las derivadas parciales la notación

$$h_1 = \frac{\partial h}{\partial \xi_1} ; \quad h_2 = \frac{\partial h}{\partial \xi_2} ; \dots ; \quad h_{11} = \frac{\partial^2 h}{\partial \xi_1^2} ; \dots \quad (3)$$

mientras que cuando interese tener en cuenta que una de ellas, ξ_3 , por ejemplo, es función de las otras dos, se indicarán las derivadas parciales poniendo:

$$h'_1 = \frac{\partial h}{\partial \xi_1} + \frac{\partial h}{\partial \xi_3} \cdot \frac{\partial \xi_3}{\partial \xi_1} = h_1 - \frac{h_3 \xi_1}{\xi_3} ; \dots \quad (4)$$

Conforme se destaca en las obras citadas, ofrece especial interés el caso en que la función h es homogénea, y especialmente de primer grado, pues a este caso se reduce el más general. Sin embargo, deduciremos algunas fórmulas para cualquier h , y al hacer luego tal hipótesis restrictiva, obtendremos las (3,6), (7,8) y (7,12).

3. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE K_x CON IMAGEN DADA. — Nos proponemos ante todo calcular las coordenadas x_1, x_2, x_3 del punto de contacto de un plano tangente, dado por ξ_1, ξ_2, ξ_3 , conociendo la función de apoyo.

La ecuación del plano tangente en (x_1, x_2, x_3) es

$$\begin{cases} h(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = x_1 \xi_1 + x_2 \xi_2 + x_3 \xi_3 \\ \xi_3 = \sqrt{1 - \xi_1^2 - \xi_2^2} \end{cases} \quad (1)$$

La envolvente de esta familia de planos se hallará por los métodos generales, así como el correspondiente punto de contacto. Derivando respecto a ξ_1 y a ξ_2 resulta según (2,4) (*):

$$\begin{cases} h_1 + h_3 \cdot \frac{-\xi_1}{\xi_3} = x_1 + x_3 \cdot \frac{-\xi_1}{\xi_3} \\ h_2 + h_3 \cdot \frac{-\xi_2}{\xi_3} = x_2 + x_3 \cdot \frac{-\xi_2}{\xi_3} \end{cases}$$

que junto con la primera (1) da el sistema

$$\begin{aligned} x_1 \xi_1 + x_2 \xi_2 + x_3 \xi_3 &= h \\ x_1 \xi_3 - x_3 \xi_1 &= h_1 \xi_3 - h_3 \xi_1 \\ x_2 \xi_3 - x_3 \xi_2 &= h_2 \xi_3 - h_3 \xi_2 \end{aligned} \quad (2)$$

(*) La indicación (2,4) significa la fórmula (4) del § 2.

que resolveremos fácilmente observando que

$$\Delta = \begin{vmatrix} \xi_1 & \xi_2 & \xi_3 \\ \xi_3 & 0 & -\xi_1 \\ 0 & \xi_3 & -\xi_2 \end{vmatrix} = \xi_3^3 + \xi_1^2 \xi_3 + \xi_2^2 \xi_3 = \xi_3$$

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} h & \xi_2 & \xi_3 \\ h_1 \xi_1 - h_3 \xi_1 & 0 & -\xi_1 \\ h_2 \xi_2 - h_3 \xi_2 & \xi_3 & \xi_2 \end{vmatrix} = h_1 \xi_3^2 - h_3 \xi_1 \xi_3^2 - h_2 \xi_1 \xi_2 \xi_3 + h \xi_1 \xi_3 =$$

$$= \xi_3 [h_1 (1 - \xi_1^2) - \xi_1 (h - h_2 \xi_2 - h_3 \xi_3)]$$

y análogamente Δ_2 y Δ_3 , resultando por tanto:

$$\begin{aligned} x_1 &= h_1 (1 - \xi_1^2) + \xi_1 (h - h_2 \xi_2 - h_3 \xi_3) \\ x_2 &= h_2 (1 - \xi_2^2) + \xi_2 (h - h_1 \xi_1 - h_3 \xi_3) \\ x_3 &= h_3 (1 - \xi_3^2) + \xi_3 (h - h_1 \xi_1 - h_2 \xi_2) \end{aligned} \quad (3)$$

Esto es en general. Pero en el caso de interés ya señalado, en que h es homogénea de grado n , teniéndose por la relación de EULER:

$$h_1 \xi_1 + h_2 \xi_2 + h_3 \xi_3 = nh \quad (4)$$

los valores anteriores se simplifican y es:

$$x_i = h_i + (n-1) h \xi_i \quad (i=1, 2, 3) \quad (5)$$

que todavía en el caso de ser $n=1$, se reducen a

$$x_1 = h_1 \quad ; \quad x_2 = h_2 \quad ; \quad x_3 = h_3 \quad (6)$$

que más adelante utilizaremos. Esta última fórmula se encuentra también en BONNESEN-FENCHEL [6], pág. 26, deducida de otro modo.

4. PRIMERAS CONSECUENCIAS.—Los valores ahora obtenidos permiten, desde luego, calcular las dos formas diferenciales fundamentales de la superficie K :

$$(I) \quad dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2$$

$$(II) \quad dx_1 d\xi_1 + dx_2 d\xi_2 + dx_3 d\xi_3$$

Pero aunque teóricamente esto basta para encontrar todos los elementos de la superficie que se deseen, la expresión general de (I) y (II) es tan complicada que es prácticamente imposible utilizarla a tal fin. En efecto, partiendo de la expresión general (3,3), diferenciando, y poniendo para simplificar

$$h^* = h_1 \xi_1 + h_2 \xi_2 + h_3 \xi_3 \quad (1)$$

resulta, con cálculo prolijo pero fácil:

$$dx_i = (h_{ii} - h_i \xi_i + h - h^*) d\xi_i + (h_{ij} - h_j^* \xi_i) d\xi_j + (h_{ik} - h_k^* \xi_i) d\xi_k \quad (2)$$

$$(i, j, k = 1, 2, 3)$$

que en el caso de ser h una función homogénea de grado n se simplifican, por ser $h^* = n h$; si bien el resultado puede entonces obtenerse directamente de (3,5). Así, si $n = 1$,

$$dx_i = h_{i1} d\xi_1 + h_{i2} d\xi_2 + h_{i3} d\xi_3 \quad (3)$$

$$i = 1, 2, 3$$

pero en todo caso la expresión obtenida para (I) y (II) es excesivamente complicada. Resulta, pues, evidente, que es inadecuado el acudir a tales formas para estudiar la superficie dada por su función de apoyo, salvo, quizá, en algunos casos particulares. En cambio, en los párrafos siguientes se aborda, de acuerdo con las ideas de W. BLASCHKE, el cálculo directo y general de alguno de los principales elementos.

5. PFAFFIANOS SOBRE UNA SUPERFICIE. — En este párrafo nos limitamos a recordar, para comodidad de la lectura, las fórmulas de la citada (3), que debemos utilizar. Sean (u, v) las coordenadas curvilíneas sobre una superficie S_x , descrita por el vector \vec{x} . En cada punto de S_x consideremos un triedro trirectángulo, siendo $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ los correspondientes vectores unitarios sobre los ejes, y el plano \vec{a}_1, \vec{a}_2 tangente a la superficie. Para un desplazamiento sobre la superficie se tiene

$$d\vec{x} = \vec{a}_1 \sigma_1 + \vec{a}_2 \sigma_2 \quad (1)$$

$$\begin{cases} d\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \omega_3 - \vec{a}_3 \omega_2 \\ d\vec{a}_2 = \vec{a}_3 \omega_1 - \vec{a}_1 \omega_3 \\ d\vec{a}_3 = \vec{a}_1 \omega_2 - \vec{a}_2 \omega_1 \end{cases} \quad (2)$$

siendo σ_i, ω_i formas lineales en du y dv . Entre estos pfaffianos deben cumplirse las seis siguientes condiciones de integrabilidad:

$$\begin{cases} d\sigma_1 = [\omega_3, \sigma_2] \\ d\sigma_2 = [\sigma_1, \omega_3] \\ 0 = [\sigma_1, \omega_2] + [\omega_1, \sigma_2] \end{cases} \quad (3) \quad \begin{cases} d\omega_1 = -[\omega_2, \omega_3] \\ d\omega_2 = -[\omega_3, \omega_1] \\ d\omega_3 = -[\omega_1, \omega_2] \end{cases} \quad (3)$$

Las diez igualdades ahora escritas condensan, como es sabido, toda la geometría diferencial de la superficie s_{21} . En particular, se tiene:

$$\sigma_1^2 + \sigma_2^2 = ds^2$$

$[\sigma_1, \sigma_2]$ = Elemento de área de la superficie

$[\omega_1, \omega_2]$ = Elemento de área de su imagen esférica.

Por otra parte, cualquier pfaffiano sobre la superficie se puede expresar como combinación lineal de σ_1 y σ_2 : luego dado el escalar $f(u, v)$, su diferencial será expresable en la forma:

$$df = f_1 \sigma_1 + f_2 \sigma_2$$

llamándose a los coeficientes f_1 y f_2 las derivadas parciales del escalar f respecto al par de pfaffianos σ_1 y σ_2 .

6. CURVATURA TOTAL Y EXPRESIÓN DEL ÁREA Y VOLUMEN. — Derivando respecto a cada una de las variables, la igualdad de EÜLER:

$$h_1 \xi_1 + h_2 \xi_2 + h_3 \xi_3 = h \quad (1)$$

se obtiene el sistema:

$$\begin{aligned} h_{11} \xi_1 + h_{21} \xi_2 + h_{31} \xi_3 &= 0 \\ h_{12} \xi_1 + h_{22} \xi_2 + h_{32} \xi_3 &= 0 \\ h_{13} \xi_1 + h_{23} \xi_2 + h_{33} \xi_3 &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

del cual, resulta:

$$\begin{aligned} \xi_1 : \xi_2 : \xi_3 &:: H_{13} : H_{23} : H_{33} \\ \xi_1 : \xi_2 : \xi_3 &:: H_{12} : H_{22} : H_{32} \\ \xi_1 : \xi_2 : \xi_3 &:: H_{11} : H_{22} : H_{13} \end{aligned} \quad (3)$$

donde H_{ij} representa el adjunto de h_{ij} en la matriz

$$\begin{vmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} \\ h_{21} & h_{22} & h_{23} \\ h_{31} & h_{32} & h_{33} \end{vmatrix}$$

Multiplicando ahora respectivamente por ξ_3 , por ξ_2 y por ξ_1 las igualdades (3), resulta en fin

$$H_{jk} = f \xi_j \xi_k \quad (j, k) = 1, 2, 3 \quad (4)$$

El significado del factor de proporcionalidad, f , es fácil de encontrar: Diferenciando las (3,6) se obtiene:

$$\begin{aligned} dx_1 &= h_{11} d\xi_1 + h_{12} d\xi_2 + h_{13} d\xi_3 \\ dx_2 &= h_{12} d\xi_1 + h_{22} d\xi_2 + h_{23} d\xi_3 \\ dx_3 &= h_{13} d\xi_1 + h_{23} d\xi_2 + h_{33} d\xi_3 \end{aligned} \quad (5)$$

El producto polar $[dx_1, dx_2]$ es, por tanto:

$$\begin{aligned} [dx_1, dx_2] &= (h_{12}h_{23} - h_{13}h_{22})[d\xi_2, d\xi_3] + h_{13}h_{21} - h_{11}h_{23})[d\xi_3, d\xi_1] + \\ &+ (h_{11}h_{22} - h_{12}h_{22})[d\xi_1, d\xi_2] \end{aligned} \quad (6)$$

Ahora bien: llamando dA al elemento de área sobre la superficie K_x , y dS al elemento de área de la correspondiente representación esférica, es:

$$\begin{aligned} [dx_1, dx_2] &= \xi_3 dA \\ [d\xi_1, d\xi_2] &= dS \end{aligned} \quad (7)$$

valores que llevados a (6), y recordando (4), nos dan:

$$\xi_3 dA = f\xi_3 (\xi_1^2 dS + \xi_2^2 dS + \xi_3^2 dS) = f\xi_3 dS$$

siendo pues

$$dA = fdS \quad \text{o bien:} \quad 1/f = dS/dA \quad (8)$$

quiere decir, en definitiva, que el factor de proporcionalidad, f , es igual a la inversa de la curvatura total o de GAUSS, de la superficie K_x , en el punto (x_1, x_2, x_3) correspondiente.

Para la curvatura de GAUSS hemos obtenido pues la expresión $1/f$ con

$$f = \frac{h_{11}h_{22} - h_{12}^2}{\xi_3^2}$$

Esta fórmula puede presentarse de modo que aparezca su simetría respecto a las tres variables. A tal objeto del sistema (2) deducimos fácilmente:

$$h_{12} = \frac{h_{33}\xi_3^2 - h_{11}\xi_1^2 - h_{22}\xi_2^2}{2\xi_1\xi_2}$$

y este valor, sustituido en (9), después de algunas reducciones da:

$$f = \frac{1}{2} \left(\frac{h_{11}h_{22}}{\xi_3^2} + \frac{h_{11}h_{33}}{\xi_2^2} + \frac{h_{22}h_{33}}{\xi_1^2} \right) - \frac{h_{11}^2\xi_1^4 + h_{22}^2\xi_2^4 + h_{33}^2\xi_3^4}{4\xi_1^2\xi_2^2\xi_3^2} \quad (11)$$

que muestra la simetría dicha.

El área de la superficie convexa, que es

$$A = \int f dS$$

viene, según (9), dada por

$$A = \iint \frac{h_{11} h_{22} - h_{12}^2}{\xi_3^3} d\xi_1 d\xi_2 \quad (12)$$

Esta expresión del área hace intervenir la función de apoyo y sus derivadas segundas. Veremos que es posible transformarla de modo que sólo aparezcan las derivadas primeras (§ 9).

En cuanto al volumen de K_x , se tiene claramente:

$$V = \frac{1}{3} \int h dA = \frac{1}{3} \int \frac{h (h_{11} h_{22} - h_{12}^2)}{\xi_3^3} d\xi_1 d\xi_2 \quad (13)$$

(comparar con [5] pág. 238). No intentaremos, en este trabajo, su expresión mediante sólo derivadas primeras.

7. CÁLCULO DE $\Delta_1 h$ Y DE $\Delta_2 h$ SOBRE LA ESFERA UNITARIA. — Sobre la esfera unitaria, siendo

$$ds^2 = d\xi_1^2 + d\xi_2^2 + d\xi_3^2 \quad (1)$$

se obtiene por (2,1):

$$ds^2 = \left(1 + \frac{\xi_1^2}{\xi_3^2}\right) d\xi_1^2 + 2 \frac{\xi_1 \xi_2}{\xi_3^2} d\xi_1 d\xi_2 + \left(1 + \frac{\xi_2^2}{\xi_3^2}\right) d\xi_2^2 \quad (2)$$

Y por consiguiente:

$$EG - F^2 = \frac{(\xi_3^2 + \xi_1^2)(\xi_3^2 + \xi_2^2) - \xi_1^2 \xi_2^2}{\xi_3^4} = \frac{1}{\xi_3^2} \quad (3)$$

La expresión de los parámetros de BELTRAMI es, por tanto, la siguiente:

$$\Delta_1 h = (1 - \xi_2^2) h_2'^2 - 2 \xi_1 \xi_3 h_1' h_2' + (1 - \xi_1^2) h_1'^2 \quad (4)$$

$$\Delta_2 h = \xi_3 \left[\frac{\partial}{\partial \xi_1} \cdot \frac{(1 - \xi_1^2) h_1' - \xi_1 \xi_2 h_2'}{\xi_3} + \frac{\partial}{\partial \xi_2} \cdot \frac{(1 - \xi_2^2) h_2' - \xi_1 \xi_2 h_1'}{\xi_3} \right] \quad (5)$$

a cuyo cálculo vamos a proceder. En virtud de (2,4) es:

$$\begin{aligned} \Delta_1 h = & \frac{1}{\xi_3^2} [(1 - \xi_2^2) (h_2 \xi_3 - h_3 \xi_2)^2 - 2 \xi_1 \xi_2 (h_1 \xi_3 - h_3 \xi_1) (h_2 \xi_3 - \\ & - h_3 \xi_2) + (1 - \xi_1^2) (h_1 \xi_3 - h_3 \xi_1)^2] = \frac{1}{\xi_3^2} [h_2^2 \xi_3^2 (1 - \xi_2^2) + \\ & + h_1^2 \xi_3^2 (1 - \xi_1^2) + h_3^2 (\xi_2^2 + \xi_1^2 - 2 \xi_1^2 \xi_2^2 - \xi_2^4 - \xi_1^4) - \\ & - 2 h_1 h_2 \xi_1 \xi_2 \xi_3^2 - 2 h_2 h_3 (\xi_2 \xi_3 - \xi_2^3 \xi_3 - \xi_1^2 \xi_2 \xi_3) - \\ & - 2 h_1 h_3 (\xi_1 \xi_3 - \xi_1^3 \xi_3 - \xi_1 \xi_2^2 \xi_3)] \end{aligned}$$

Pero el coeficiente de h_3^2 se puede escribir

$$(1 - \xi_1^2 - \xi_2^2)(\xi_1^2 + \xi_2^2) = \xi_3^2(1 - \xi_3^2)$$

mientras que el de $2h_3h_3$ se reduce a

$$\xi_2\xi_3(1 - \xi_2^2 - \xi_1^2) = \xi_2\xi_3\xi_3^2$$

y análogamente el coeficiente de $2h_1h_3$. En definitiva queda:

$$\begin{aligned} \Delta_1 h = & h_1^2(1 - \xi_1^2) + h_2^2(1 - \xi_2^2) + h_3^2(1 - \xi_3^2) - \\ & - 2h_1h_2\xi_1\xi_2 - 2h_1h_3\xi_1\xi_3 - 2h_2h_3\xi_2\xi_3 \end{aligned}$$

y por último

$$\Delta_1 h = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 - (h_1\xi_1 + h_2\xi_2 + h_3\xi_3)^2. \quad (6)$$

Esta expresión de Δ_1 es general. Pero en el caso más interesante, de ser h homogénea de grado n , es

$$\Delta_1 h = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 - n^2 h^2 \quad (7)$$

En el caso más particular de ser $n=1$, la expresión se reduce a la que sigue:

$$\Delta_1 h = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 - h^2. \quad (8)$$

la que se encuentra también en [6], pág. 66.

En cuanto a $\Delta_2 h$, sustituyendo en (5) el valor (2,4) se obtiene:

$$\Delta_2 h = \xi_3 \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi_1} \frac{h_1 - (\xi_1 h_1 + \xi_2 h_2 + \xi_3 h_3) \xi_1}{\xi_3} + \frac{\partial}{\partial \xi_1} \dots \right\} \quad (9)$$

Cuando h es homogénea de grado n , tal expresión queda:

$$\Delta_2 h = \xi_3 \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi_1} \frac{h_1 - nh\xi_1}{\xi_3} + \frac{\partial}{\partial \xi_3} \frac{h_2 - nh\xi_3}{\xi_3} \right\} \quad (10)$$

y desarrollando los cálculos es

$$\Delta_2 h = \xi_3 \left\{ \frac{h_{11} - h_{13} \frac{\xi_1}{\xi_3} - nh_1 \xi_1 + nh_3 \frac{\xi_1^2}{\xi_3} - nh + \frac{h_1 \xi_1}{\xi_3^2} - nh \frac{\xi_1^2}{\xi_3} + \dots}{\xi_3^2} \right\}$$

donde el sumando no escrito se obtiene sustituyendo el índice 1 por el 2

en la fracción anterior: Agrupemos al sumarlas los términos homólogos de cada numerador, y tengamos presente que es:

$$\begin{aligned} -h_{13} \frac{\xi_1}{\xi_3} - h_{23} \frac{\xi_2}{\xi_3} &= h_{33} - (n-1) \frac{h}{\xi_3}, \\ -nh_1 \xi_1 - nh_2 \xi_2 &= -n^2 h + nh_3 \xi_3, \\ nh_3 \frac{\xi_1^2}{\xi_3} + nh_3 \frac{\xi_2^2}{\xi_3} &= \frac{nh_3}{\xi_3} - nh_3 \xi_3, \\ \frac{h_1 \xi_1}{\xi_3^2} + \frac{h_2 \xi_2}{\xi_3^2} &= \frac{nh - h_3 \xi_3}{\xi_3^2}, \end{aligned}$$

en virtud de lo cual, la suma entre corchetes se reduce a

$$\frac{h_{11} + h_{22} + h_{33} - n(n+1)h}{\xi_3}$$

y de aquí

$$\Delta_2 h = h_{11} + h_{22} + h_{33} - n(n+1)h \quad (11)$$

En el caso particular de ser h homogénea de primer grado, resulta

$$\Delta_2 h = h_{11} + h_{22} + h_{33} - 2h \quad (12)$$

que se encuentra en [6], pág. 66.

La interpretación geométrica del valor $\Delta_1 h$, dado por (8) es muy sencilla: siendo h la distancia del centro al plano tangente, y h_1, h_2, h_3 , las coordenadas del punto de contacto —según demuestran las (3,6)— el valor $\Delta_1 h$ representa la distancia entre el punto de contacto del plano tangente, y el pie de la normal trazada al mismo desde el centro 0.

8. CURVATURA MEDIA Y LÍNEAS DE CURVATURA. — Si el punto (x_1, x_2, x_3) , o lo que es lo mismo en virtud de (3,5): si el punto (h_1, h_2, h_3) se mueve sobre K , de tal forma, que las normales a K_x , en los diversos puntos de la trayectoria, formen una desarrollable, se obtienen, como es sabido, las líneas de curvatura y los radios principales de curvatura, R_1 y R_2 , correspondientes a (ξ_1, ξ_2, ξ_3) . La traducción analítica de dicha condición es:

$$\begin{aligned} d(h_1 + R \xi_1) &= g \xi_1 \\ d(h_2 + R \xi_2) &= g \xi_2 \\ d(h_3 + R \xi_3) &= g \xi_3 \end{aligned} \quad (1)$$

debiendo ser, además,

$$\xi_1 d\xi_1 + \xi_2 d\xi_2 + \xi_3 d\xi_3 = 0 \quad (1)'$$

Multiplicando las tres (1), por ξ_1 , ξ_2 y ξ_3 , respectivamente, y sumando, resulta en virtud de la (1)' :

$$g = dR$$

como geométicamente se podía prever (fórmula de O. RODRIGUES), y por lo tanto las (1) y (1)' equivalen al sistema

$$\begin{aligned} (h_{11} + R) d\xi_1 + h_{12} d\xi_2 + h_{13} d\xi_3 &= 0 \\ h_{12} d\xi_1 + (h_{22} + R) d\xi_2 + h_{23} d\xi_3 &= 0 \\ h_{13} d\xi_1 + h_{23} d\xi_2 + (h_{33} + R) d\xi_3 &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

en donde, para determinar los radios principales de curvatura, se obtiene la ecuación

$$\begin{vmatrix} h_{11} + R & h_{12} & h_{13} \\ h_{12} & h_{22} + R & h_{23} \\ h_{13} & h_{23} & h_{33} + R \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

debida a CHRISTOFFEL —ver [2], § 94—; desarrollando el determinante, queda

$$\begin{aligned} R^2 + (h_{11} + h_{22} + h_{33}) R + h_{11} h_{22} - h_{12}^2 + h_{11} h_{33} - h_{13}^2 + \\ + h_{22} h_{33} - h_{23}^2 = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

siendo fácil ver que, en virtud de (6,9) el término independiente se reduce a f , lo cual era de prever, pues iguala al producto $R_1 R_2$.

La estructura de esta ecuación muestra claramente que el problema de determinar K (cuerpo convexo, cerrado, bastante regular) por el conocimiento de la curvatura media en cada punto, depende de una ecuación en derivadas parciales, de segundo orden, lineal, haciendo de condición de contorno la de ser cerrada la superficie: el problema puede, pues, abordarse directamente, y, en efecto, resulta la existencia y unicidad de la superficie con $R_1 + R_2$ prescrito en cada punto, según un teorema de Christoffel —ver [2], § 94—. En cambio, demostrar directamente la existencia y unicidad de la superficie, con $R_1 R_2$ prescrito en cada punto, depende de una ecuación cuadrática en las derivadas parciales de segundo orden. De aquí la mayor dificultad de abordar directamente el problema. Minkowski ha logrado demostrar que en las condiciones dichas la función de apoyo existe y es única, pero no directamente, sino considerando el ovoide como límite de los poliedros inscritos; [5] loc. cit.

Pasamos ahora a obtener la ecuación de las líneas de curvatura: Basta eliminar R entre las (2). Pero para obtener el resultado en forma simétrica, procederemos a eliminarlo entre cada dos, y combinar linealmente los resultados. De las dos primeras se obtiene:

$$\begin{vmatrix} h_{11} d\xi_1 + h_{12} d\xi_2 + h_{13} d\xi_3 & d\xi_1 \\ h_{12} d\xi_1 + h_{22} d\xi_2 + h_{23} d\xi_3 & d\xi_2 \end{vmatrix} = 0$$

o bien:

$$-h_{12} d\xi_1^2 + h_{12} d\xi_2^2 + (h_{11} - h_{22}) d\xi_1 d\xi_2 + h_{13} d\xi_2 d\xi_3 - h_{23} d\xi_1 d\xi_3 = 0$$

y las dos análogas:

$$-h_{i3} d\xi_i^2 + h_{i3} d\xi_3^2 + (h_{ii} - h_{33}) d\xi_i d\xi_3 + h_{12} d\xi_i d\xi_3 - h_{j3} d\xi_1 d\xi_2 = 0$$

$$(i=1, 2 \quad ; \quad i \neq j=2, 1)$$

y en consecuencia:

$$\sum (h_{ii} - h_{jj} + h_{kj} - h_{ki}) d\xi_i d\xi_j = 0$$

$$(i, j=1, 2, 3) \quad (5)$$

que es la ecuación buscada.

Finalmente, deduciremos de lo anterior una sencilla y conocida expresión que da el valor de la integral de la curvatura media, a saber de

$$M = \int_k \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) dA = \int_u \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) R_1 R_2 dS = \int_u (R_1 + R_2) dS =$$

$$= \int_u (h_{11} + h_{22} + h_{33}) dS = \int_u (2h + \Delta_2 h) dS$$

Ahora bien, la fórmula de GREEN

$$\int \Delta(h, \psi) dS = - \int \psi \frac{\partial h}{\partial n} dS - \int \psi \Delta_2 h dS$$

tomando $\psi = 1$, y por ser $\Delta(h, 1) = 0$, da inmediatamente

$$\int_u \Delta_2 h dS = 0$$

con lo cual

$$M = 2 \int h dS \quad (6)$$

que es la fórmula dicha

9. AREA DE UNA SUPERFICIE CONVEXA. — Sea un punto \vec{x} describiendo en el espacio una superficie U_x , que imaginaremos ahora convexa y cerrada.

En cada punto de U_x imaginemos un triedro, en las condiciones especificadas en § 5.

Consideremos además un vector \vec{y} definido por la expresión

$$\vec{y} = \vec{x} + p_1 \vec{a}_1 + p_2 \vec{a}_2 + p_3 \vec{a}_3 \quad (1)$$

donde p_1, p_2, p_3 , son asimismo funciones de \vec{x} . El vector \vec{y} describirá una superficie S_y , teniéndose por las (5,1) y (5,2)

$$\begin{aligned} dy &= a_1 \sigma_1 + a_2 \sigma_2 + p_1 (a_2 \omega_3 - a_3 \omega_2) + p_2 (a_3 \omega_1 - a_1 \omega_3) + \\ &\quad + p_3 (a_1 \omega_2 - a_2 \omega_1) + a_1 dp_1 + a_2 dp_2 + a_3 dp_3, \\ dy &= [dp_1 + p_3 \omega_2 - p_2 \omega_3 + \sigma_1] + a_2 [dp_2 + p_1 \omega_2 - p_3 \omega_1 + \sigma_2] + \\ &\quad + a_3 [dp_3 - p_1 \omega_2 + p_2 \omega_1] \end{aligned} \quad (2)$$

Lo que antecede es general. Ahora haremos hipótesis restrictivas, en virtud de las cuales llegaremos a obtener una *expresión del área de una superficie convexa, en función de su "función de apoyo" y de sus derivadas primeras*. (Se supone siempre una superficie cerrada y suficientemente regular.)

A) Supongamos previamente que el punto \vec{y} deba ser fijo. Esto exige, en virtud de las (2), que sea:

$$\begin{aligned} dp_1 &= -\sigma_1 + p_2 \omega_3 - p_3 \omega_2 \\ dp_2 &= -\sigma_2 + p_3 \omega_1 - p_1 \omega_3 \\ dp_3 &= 0 + p_1 \omega_2 - p_2 \omega_1 \end{aligned} \quad (3)$$

B) Si exigimos que el punto y esté en todo caso sobre la normal a U_x en el correspondiente punto x debe tenerse

$$p_1 = p_2 = 0 \quad (4)$$

C) Si además de A) y B), suponemos ahora que U_x es la esfera unitaria, resulta

$$p_3 = -1 \quad \text{y por ende} \quad \begin{cases} \omega_2 = \sigma_1 \\ \omega_1 = -\sigma_2 \end{cases} \quad (5)$$

Es claro que, en tal caso, el citado punto y es el centro de la esfera, que en lo que sigue designaremos por O , reservando la y para otro uso.

II. Sea ahora P_x el plano tangente a la esfera unitaria S_x en el punto x . Consideremos el plano P_y paralelo al P_x a una distancia $p = p_3$. Estos planos P_y envuelven una superficie S_y , cuya función de apoyo es precisamente

$$h = 1 + p \quad (6)$$

cuyo valor es conocido para cada x de la esfera S_x . Pretendemos calcular el área de S_y en función de h y de sus derivadas primeras (BLASCHKE, [8]).

Siendo S_y la envolvente de los puntos

$$y = x + p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3$$

donde $p_3 = p$, quedará en (2)

$$dy = a_1 \{ \sigma_1 + p \omega_2 - p_2 \omega_3 + dp_1 \} + a_2 \{ \sigma_2 + p_1 \omega_3 - p_3 \omega_1 + dp_2 \} + a_3 \{ p_2 \omega_1 - p_1 \omega_2 + dp \}. \quad (7)$$

Como cualquier pfaffiano sobre S_x se expresa linealmente en función de σ_1 y σ_2 , tenemos por (5), y la última (3), que:

$$dp = dh = p_1 \sigma_1 + p_2 \sigma_2 = h_1 \sigma_1 + h_2 \sigma_2 \quad (8)$$

siendo $h_1 = p_1$, $h_2 = p_2$, las derivadas de h respecto al par de pfaffianos σ_1, σ_2 .

Sustituyendo en (7), la expresión de dy es la siguiente:

$$dy = a_1 \{ h \sigma_1 + dh_1 - h_2 \omega_3 \} + a_2 \{ h \sigma_2 + dh_2 - h_1 \omega_3 \} \quad (9)$$

donde los paréntesis representan los correspondientes σ_1 y σ_2 sobre S_y . Se tiene, por lo tanto:

$$\begin{aligned} \sigma_1' &= h \sigma_1 + dh_1 - h_2 \omega_3 \\ \sigma_2' &= h \sigma_2 + dh_2 - h_1 \omega_3 \end{aligned} \quad (10)$$

así como, por § 5:

$\Phi_x = [\sigma_1, \sigma_2] =$ elemento de área sobre la esfera S_x .

$\Phi_y = [\sigma_1', \sigma_2'] =$ elemento de área sobre la superficie S_y .

Calculando este producto externo, cuyos factores son los (10), y teniendo en cuenta las condiciones de integrabilidad (5,3) y (5,3)', resulta:

$$\begin{aligned} \Phi_y &= h^2 \Phi_x + h \{ [\sigma_1, dh_2] - [\sigma_2, dh_1] + h_1 d\sigma_2 - h_2 d\sigma_1 \} + \\ &+ [dh_1, dh_2] + [h_1 dh_1 + h_2 dh_2, \omega_3] \end{aligned} \quad (11)$$

Esta expresión del elemento de área, sin embargo, no resuelve nuestro problema, puesto que al figurar dh_1, dh_2 , intervienen las derivadas segundas de la función h . Se transforma inmediatamente poniendo

$$\begin{aligned} \Phi_y &= h^2 \Phi_x + h \{ d(\sigma_1 h_2 - \sigma_2 h_1) - 2 h_2 d\sigma_1 + 2 h_1 d\sigma_2 \} + \\ &+ [dh_1, dh_2] + \frac{1}{2} d[h_1^2 + h_2^2, \omega_3] - \frac{1}{2} (h_1^2 + h_2^2) \Phi_x \end{aligned}$$

o bien, llamando

$$h_1^2 + h_2^2 = \Delta_1 h \quad (\text{operador de BELTRAMI, ver § 7})$$

resulta:

$$\Phi_y = \Phi_x (h^2 - \frac{1}{2} \Delta_1 h) + d \{ h (h_1 \sigma_2 - h_2 \sigma_1) + h_1 dh_2 + \frac{1}{2} \Delta_1 h \cdot \omega_3 \}$$

Integrando los dos miembros de esta igualdad, la integral del último término es nula. Obsérvese en efecto que se puede aplicar la fórmula general de GREEN

$$\int_R d\omega = \int_{dR} \omega$$

y extendiéndose la integración a toda la esfera esta última integral desaparece.

Así resulta, finalmente, la fórmula (de BLASCHKE) buscada:

$$A = \int_{S_x} (h^2 - \frac{1}{2} \Delta_1 h) \Phi_x.$$

El método parece susceptible de extenderse al cálculo del volumen.

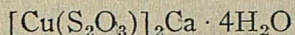
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

SEMINARIO MATEMÁTICO (C. S. DE I. C.)

OBRAS CITADAS

- (1) L. BIANCHI. — *Lezioni di geometria differenziale*. 3.^a edic. 1920.
- (2) W. BLASCHKE. — *Vorlesungen über Differentialgeometrie*. Ed. J. Springer. 2.^a Aufl. 1930.
- (3) W. BLASCHKE. — *Einführung in die Differentialgeometrie*. Ed. Springer, 1949.
- (4) E. CARTAN. — *Les systemes differentiels exterieurs et leurs applications geometriques*. Paris, 1945.
- (5) U. KHALER. — *Einführung in die Theorie der Systeme von Differentialgleichungen*. 1934.
- (6) H. MINKOWSKI. — *Gesammelte Abhandlungen*. 2.^o Band. Ed. Teuner, 1911.
- (7) T. BONNESEN - W. FENCHEL. — *Theorie der konvexen Körper*. J. Springer, 1934.
- (8) W. BLASCHKE. — *Conferencias en el Seminario Matemático de la Universidad de Barcelona*, 1950.

PREPARACION DEL CUPROTIOSULFATO DE CALCIO CRISTALIZADO



por V. MIGUEL BONA GARCIA

Revisando la bibliografía correspondiente a cuprotiosulfatos, hemos encontrado los trabajos de SPACU y MURGULESCU (1) y el de RIABCHICOV y SILNICHENCO (2) que nos indican la preparación de seis cuprotiosulfatos de sodio, siete de potasio y tres de amonio.

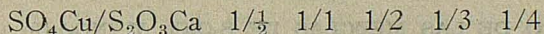
Ultimamente R. USÓN (3) ha preparado los de níquel, cobalto y manganeso que a diferencia de los anteriores, no presentan más que una fórmula cada uno.

Apoyándonos en las ideas de los anteriores autores, hemos intentado preparar los cuprotiosulfatos de calcio posibles, no llegando a conseguir más que la cristalización del correspondiente a la fórmula $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)]_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

ENSAYOS PREVIOS

Pensando en la posibilidad de que el ion calcio formase con el ion tiosulfato varios cuprotiosulfatos como ocurre con los de sodio, potasio y amonio y también para llegar a establecer la relación molar sal cúprica/tiosulfato más conveniente, iniciamos una serie de ensayos que consistieron en lo siguiente:

Sobre cantidades conocidas de SO_4Cu disueltas en la cantidad de agua necesaria para obtener solución saturada, íbamos añadiendo cantidades variables de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ca}$, pero calculadas para que las relaciones molares fuesen:



Por enfriamiento de las mezclas correspondientes se observa precipitado en todos los casos. Como era de suponer, el análisis nos confirmó la presencia de SO_4Ca .

Es entonces cuando, a la vista de estos resultados, pensamos en utilizar otra sal cúprica buscando una cuyos productos secundarios de reacción fuesen solubles en el medio acuoso en que de momento realizamos los ensayos: esta sal es el nitrato de cobre.

PARTE EXPERIMENTAL

Utilizamos, pues, $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$, pero volvimos a tropezar con otro grave inconveniente cual es el que las disoluciones acuosas de dicha sal tienen re-

acción fuertemente ácida y podría originar la descomposición del tiosulfato de calcio.

No obstante, y para ver el alcance de esta reacción, realizamos las primeras pruebas con los siguientes resultados:

TABLA I
COMPORTAMIENTO DE LAS MEZCLAS DE S_2O_3Ca Y $(NO_3)_2Cu$ EN SOLUCION ACUOSA

Relación molar $NO_3^-/S_2O_3^{2-}$	Color del líquido resultante de la mezcla	Resultados
a) $1/3$	Azul	Precipitado blanco sucio escaso
b) $1/1$	Verde	Precipitado más abundante
c) $1/2$	Amarillo verdoso	Precipitado blanco en gran cantidad
d) $1/3$	Amarillo	Nada
e) $1/4$	Amarillo	Nada

Estos resultados están obtenidos trabajando en baño de hielo. Haciéndolos a la temperatura ambiente, en los tres primeros ensayos la descomposición es muy rápida, apareciendo coloraciones oscuras de SCu ; más lentamente ocurre lo mismo en los otros dos tubos.

Para evitar el inconveniente de la acidez del $(NO_3)_2Cu$ de que partimos pensamos en su neutralización, hasta donde fuese posible, con carbonato de cobre, con lo que una vez filtrada la solución resultante para separarla de la sal básica formada, quedaba en condiciones de operar con ella. Con esto conseguimos un pH final de 4,5 aproximadamente.

De la solución así preparada calculamos la cantidad de Cu existente para poder determinar con seguridad la relación molar con el tiosulfato de calcio, y una vez hecho esto preparamos los siguientes ensayos, cuyas relaciones molares son las mismas reseñadas anteriormente, con los siguientes resultados:

TABLA II
COMPORTAMIENTO DE LAS MEZCLAS DE S_2O_3Ca Y $(NO_3)_2Cu$ (NEUTRALIZADO) EN SOLUCION ACUOSA

Relación molar $NO_3^-/S_2O_3^{2-}$	Color del líquido resultante de la mezcla	Resultados
a') $1/3$	Azul	Precipitado blanco escaso
b') $1/1$	Verde	Precipitado blanco más abundante
c') $1/2$	Amarillo verdoso	Precipitado blanco mucho
d') $1/3$	Amarillo	Nada
e') $1/4$	Amarillo	Nada

A la vista de estos resultados eliminamos definitivamente las dos últimas pruebas y analizamos las precipitados a', b' y c', por ver si se trata de

un producto único en los tres casos o responden a tres fórmulas distintas, llegando a la conclusión de que en los tres casos es el mismo producto.

Fijándonos ahora en los rendimientos obtenidos y observando además las coloraciones de los líquidos de filtrado que en a' es azul, en b' verde y en c' amarilloverdoso, encontramos que la relación molar 1/2, correspondiente al ensayo c', es la que mejor podemos utilizar y con ella exclusivamente seguimos en lo sucesivo; y es mejor en cuanto a rendimiento final y en cuanto a que agotamos prácticamente toda la sal cúprica en el proceso de la reacción.

Ahora bien: a pesar de trabajar de ahora en adelante con una determinada relación molar de los componentes empleados, seguimos variando las concentraciones y precipitamos con alcohol de 96° además de como hasta ahora lo hacemos por acción directa exclusivamente.

Estos ensayos nos conducen a los siguientes resultados:

TABLA III

Relación molar $\text{NO}_3^-/\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	Método de precipitación	Aspecto del precipitado	Concentración de Cu^+ mol/lit.
a) 1/2	Acción directa	Blanco	0,79
b) 1/3	Alcohol	Amarillento	0,59
c) 1/2	Alcohol	Amarillento	1,68
d) 1/2	Acción directa	Blanco	1,68

Como se ve, la precipitación por alcohol conduce siempre a productos amarillos, mientras que la precipitación sin alcohol nos da productos blancos. Además los cristales obtenidos por precipitación con alcohol son mucho más pequeños.

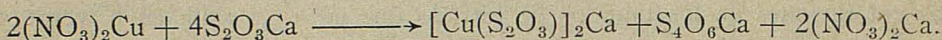
La coloración amarillenta es debida probablemente a la formación simultánea de algo de tiosulfato cúprico que en forma de sal doble amarillea el conjunto sin variar los porcentajes finales del producto obtenido.

Sacrificando la ventaja que supone la rapidez de precipitación y trabajando con disoluciones diluídas, llegamos a obtener cristales mucho mayores y más blancos.

Ahora bien, trabajando con disoluciones de la misma concentración y precipitándolas por acción directa la una a 0° C, y la otra a la temperatura ambiente, la velocidad de reacción es mucho mayor en este último caso, pero, sin embargo, la descomposición es mucho más rápida debido probablemente a la del tetratiónato de calcio presente en la disolución (4).

De todo esto se deduce que para lograr las mejores condiciones de trabajo, nos interesa operar con soluciones concentradas y precipitar a baja temperatura, pero procurando que la concentración no sea tan elevada que motive la precipitación inmediata nada más añadir el tiosulfato sobre el nitrato, porque entonces el producto irá impurificado con algo de óxido de cobre, debido a las razones que expondremos a continuación.

Hemos encontrado que la concentración más apropiada en nitrato de cobre es 1,78 moles/litro. A esta disolución le añadimos la cantidad de tiosulfato de calcio calculada según la reacción:



Como la solución así obtenida queda opalina la filtramos inmediatamente, observando en el residuo la presencia de CuO debido a la reducción de la ligera cantidad de sal básica de cobre por el tiosulfato de calcio.

El líquido obtenido lo ponemos a una temperatura de 4°C , aproximadamente, precipitando el $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)]_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Esta precipitación es muy lenta y es necesario que transcurran 48 horas como mínimo; esto fué lo que nos llevó a precipitarlo con alcohol, con los resultados que quedan reseñados anteriormente.

Filtramos, se lava con alcohol y un par de veces con éter anhidro para eliminar en lo posible las últimas trazas de humedad, ya que en su presencia, según observaron ya DEINES y CHRISTOPH (5), "las combinaciones sulfuradas de metales pesados tienen la posibilidad de formar en disolución acuosa un sulfuro insoluble".

ANÁLISIS

Para verificar los análisis que nos permitieran establecer la fórmula del compuesto objeto de estudio, seguimos el siguiente procedimiento:

Tomamos muestras desecadas por lavados con éter anhidro, que atacamos con ácido nítrico concentrado a la vez que agitamos vigorosamente para evitar que quede azufre en libertad. Luego, calentando en baño de arena, lograremos la solución completa.

Añadimos ClNa para fijar el $\text{SO}_4^{=}$ formado, al estado de sulfato de sodio, evaporando a continuación hasta pequeño volumen y seguidamente tratando con ClH para eliminar el exceso de NO_3H .

Volvemos a evaporar a pequeño volumen, diluimos y aforamos, con lo que el líquido queda en condiciones para iniciar los distintos ensayos.

En la primera muestra precipitamos el $\text{SO}_4^{=}$ por adición de Cl_2Ba .

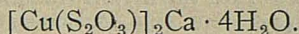
En otra muestra distinta determinamos el cobre según el procedimiento de Rivot descrito por TREADWELL (6).

Para determinar el calcio lo hacemos utilizando los líquidos de filtrado procedentes de la precipitación del cobre, precipitándolo al estado de oxalato de calcio y valorando con MnO_4K 0,1 N. (7).

TABLA IV

	Encontrado	Calculado
Cobre	27, 15 %	27,42 %
Azufre.....	27,41 %	27,66 %
(Tiosulfato)	48,01 %	48,37 %
Calcio	8,72 %	8,64 %
Agua (por diferencia).....	16,08 %	15,57 %

Los resultados de los análisis de cuprotiosulfato de calcio se hallan indicados en la tabla IV, comparándolos con los resultados teóricos calculados a partir de la fórmula:



ESTUDIO POTENCIOMÉTRICO

Como comprobación a lo dicho sobre composición y condiciones de reacción del cuprotiosulfato de calcio, hemos realizado su estudio potenciométrico.

Primeramente seguimos el procedimiento que para los cuprotiosulfatos alcalinos exponen SPACU y MURGULESCU (8), es decir, valorar potenciométricamente el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ en solución acuoalcohólica con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ca}$ utilizando el método de oposición de Poggendorff, empleando como electrodo indicador una lámina de cobre que, introducida en el líquido problema, establece contacto a su través mediante un puente de $(\text{NO}_3)\text{NH}_4, 2\text{N}$, hasta el semielemento normal de calomelanos que completa la pila. Como potencial de oposición empleamos el producido por un acumulador de dos voltios conectado por sus extremos a los dos puentes de Wheastone de modelo lineal de un metro de longitud.

Inicialmente la valoración va bien, hasta que por formación del complejo el potencial da un salto tan enorme que la longitud del hilo es insuficiente para conseguir de nuevo el calibrado del mismo.

Esto lo subsanamos intercalando en serie una resistencia, con lo que, además de determinar el salto de potencial, logramos llevar la lectura inicial a la región del puente más conveniente.

Pero al seguir adelante con la operación y por tanto aumentar la concentración de tiosulfato de calcio, todo el precipitado existente del complejo ya formado, sedimenta rápidamente en el fondo del vaso, pero no como tal precipitado cristalino, sino en forma de unos aceites muy viscosos que no logramos destruir ni con agitación violenta ni mucho menos por nueva adición de tiosulfato.

Como por otra parte hemos comprobado que el cuprotiosulfato de calcio es completamente soluble en tiosulfato de calcio en solución acuosa, la única explicación que podemos dar a la formación de esos aceites es, que por la presencia del alcohol tenga lugar la separación de un solvato como es conocido en el caso de muchos tiosulfatos y tiosulfatos complejos.

Como este proceso se repite tantas veces como realizamos la operación y teniendo en cuenta que, de haber algún complejo superior distinto al de la fórmula expuesta no lo vamos a poder apreciar, cambiamos el proceso de la reacción valorando ahora el tiosulfato de calcio con solución de nitrato de cobre, empleando como electrodo indicador una lámina de platino.

De esta forma, de haber complejos superiores aparecerán antes de llegar a la formación del complejo objeto de estudio.

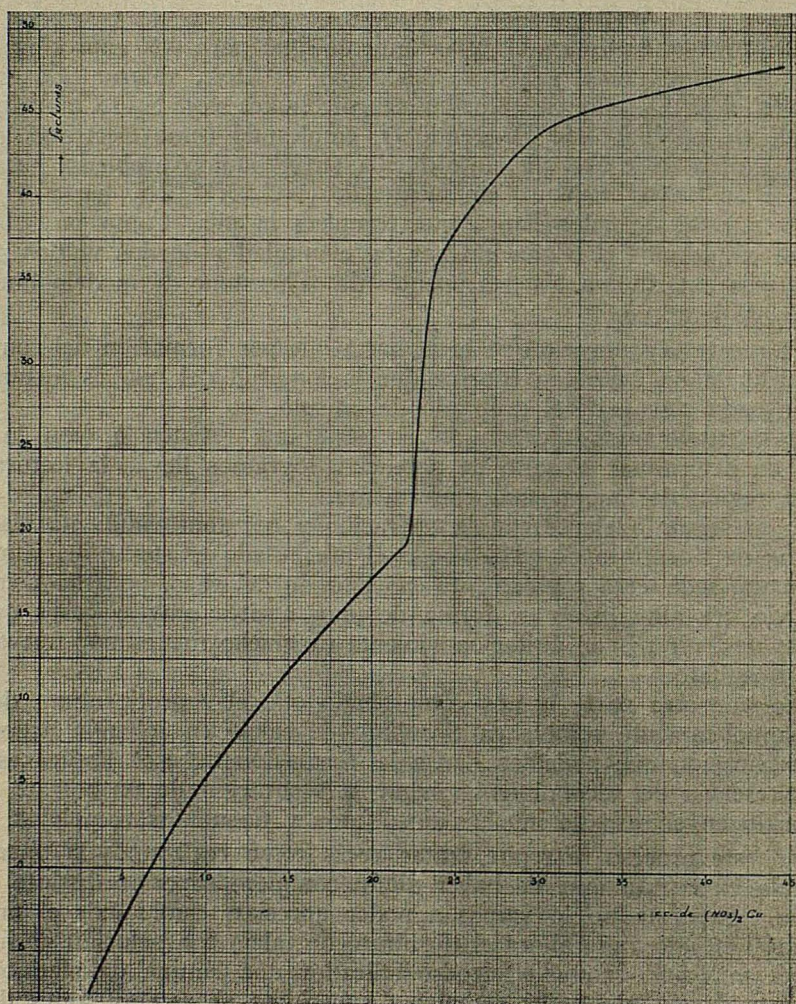
Realizamos tres ensayos distintos.

1.º Empleando disoluciones acuosas de nitrato de cobre y de tiosulfato de calcio, preparadas de la siguiente manera:

Vaso: 15 c. c. de disolución de tiosulfato de calcio 0,2732 N. diluídos con agua hasta un total de 60 c. c.

Bureta: 2 c. c. de disolución de nitrato de cobre que contiene 0,17 gramos de cobre por c. c., diluídos con agua hasta un total de 60 c. c.

Los 15 c. c. de solución de tiosulfato empleados contienen 0,4536 gramos de $S_2O_3^{2-}$ disueltos.



GRÁFICA 1

PREPARACION DEL CUPROTIOSULFATO DE CALCIO CRISTALIZADO

La curva obtenida en este primer ensayo, viene detallada en la siguiente tabla.

TABLA V
(Correspondiente a la gráfica núm. 1)

c. c. de (NO ₃) ₂ Cu		Lecturas puente		Observaciones
0,0		-9,00		
3,0	3	-7,50	2,50	
4,0	1	-5,40	2,10	
5,0	1	-3,50	1,90	
6,0	1	-1,30	2,20	
7,0	1	0,40	1,70	Cambio de polos
8,0	1	2,30	1,90	
9,0	1	3,85	1,55	
10,0	1	5,25	1,40	
11,0	1	6,70	1,45	
12,0	1	8,25	1,55	
13,0	1	9,50	1,25	
14,0	1	10,95	1,45	
15,0	1	12,25	1,30	
16,0	1	13,10	0,85	
17,0	1	14,35	1,25	
18,0	1	15,10	0,85	
19,0	1	16,50	1,40	
20,0	1	17,20	0,70	
21,0	1	18,40	1,20	
21,50	0,5	19,00	0,60	
22,0	0,5	19,30	0,30	
22,5	0,5	21,65	2,35	4,70
23,0	0,5	28,60	6,95	13,90
23,50	0,5	34,00	5,40	10,80
24,0	0,5	36,00	2,00	4,00
25,15	1,15	36,15	2,15	
26,0	0,85	39,65	1,50	
27,0	1	40,65	1,00	
28,0	1	41,85	1,20	
29,0	1	42,75	0,90	
30,0	1	43,75	1,00	
31,0	1	44,45	0,70	
34,0	2	45,50	1,05	
39,0	5	46,75	1,25	
44,0	5	47,65	0,90	

Haciendo una interpolación entre los 22,50 y los 23,50 c. c. observamos que el punto de inflexión está situado en los 23,25 c. c. de nitrato de cobre que tendrán disueltos 0,1317 g. de cobre.

Los cálculos realizados los resumimos en la tabla VI.

TABLA VI

C. c. de tiosulfato que intervienen en la reacción	15
Gramos de $S_2O_3=$ contenidos en ese volumen	0,4336
Gramos de cobre que debieran haber reaccionado	0,1277
Gramos de cobre que han reaccionado... ..	0,1317

Como se deduce de la tabla anterior, los resultados obtenidos concuerdan bastante con los teóricos, pudiendo seguir por tanto potenciométrica-mente la marcha de la reacción.

2.º Empleando soluciones acuoalcohólicas 1/1, tanto de nitrato de co-bre como de tiosulfato de calcio. Las preparamos de la siguiente manera:

Vaso: 10 c. c. de solución de tiosulfato 0,4732 N. diluídos con 20 c. c. de agua y 30 c. c. de alcohol.

TABLA VII

(Correspondiente a la gráfica núm. 2)

c. c. de (NO_3) ₂ Cu		Lecturas puente		Observaciones
0,0		—30,20		
1,0	1	—25,00	5,20	
2,0	1	—21,50	3,50	
3,0	1	—18,50	3,00	
4,0	1	—16,60	1,90	
5,0	1	—14,70	1,90	
6,0	1	—12,00	2,70	
7,0	1	—10,20	1,80	
8,0	1	—8,30	1,90	
9,0	1	—6,90	1,40	
10,0	1	—5,60	1,30	
11,0	1	—4,00	1,60	
12,0	1	—2,85	1,15	
13,0	1	—1,20	1,65	
14,0	1	—0,40	0,80	
15,0	1	0,75	1,15	Cambio de polos
16,0	1	2,00	1,25	
17,0	1	3,35	1,35	
18,0	1	4,70	1,35	
19,0	1	6,40	1,70	
20,0	1	8,20	1,80	
20,5	0,5	9,00	0,80	
21,0	0,5	10,20	1,20	
21,5	0,5	11,40	1,20	
22,0	0,5	13,25	1,85	
22,5	0,5	15,10	1,85	
23,0	0,5	17,80	2,70	
23,5	0,5	21,60	3,80	
24,0	0,5	24,70	3,10	
24,5	0,5	28,40	3,70	

PREPARACION DEL CUPROTIOSULFATO DE CALCIO CRISTALIZADO

TABLA VII (Continuación)

c. c. de (NO ₃) ₂ Cu		Lecturas puente		Observaciones
25,0	0,5	33,00	3,70	7,40
25,5	0,5	40,75	7,75	15,50
26,0	0,5	46,60	5,85	11,70
26,5	0,5	48,30	1,70	3,40
27,0	0,5	50,50	2,20	
27,5	0,5	52,15	1,65	
28,0	0,5	53,50	1,35	
28,5	0,5	54,70	1,20	
29,0	0,5	56,10	1,40	
29,5	0,5	56,90	0,80	
30,0	0,5	57,85	0,95	
32,0	2	59,80	1,95	
36,0	4	60,60	0,80	
42,0	6	60,85	0,25	

Bureta: 2 c. c. de solución de nitrato de cobre que contiene 0,17 gramos de cobre, por c. c., diluidos con 28 c. c. de agua y 30 c. c. de alcohol.

Los 10 c. c. de solución de tiosulfato empleados contienen 0,5299 gramos de S₂O₃⁼ disueltos.

La curva correspondiente a este segundo ensayo viene detallada en la tabla VII.

La interpolación hecha para determinar con exactitud el valor correspondiente al punto de inflexión, y los cálculos vienen resumidos en la tabla siguiente:

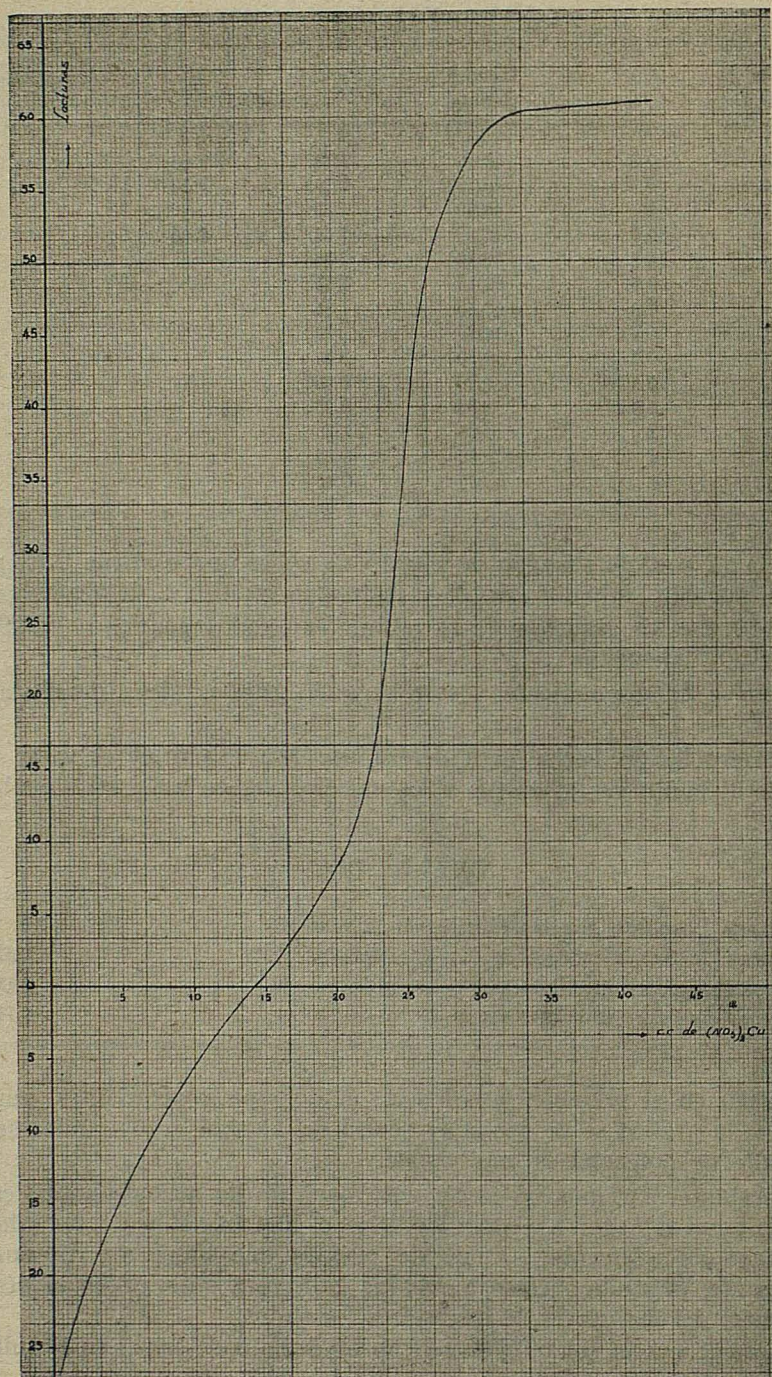
TABLA VIII

C. c. de tiosulfato que intervienen en la reacción	10
Gramos de S ₂ O ₃ ⁼ contenidos en ese volumen	0,529
Gramos de cobre que debieran haber reaccionado	0,150
Gramos de cobre que han reaccionado	0,146

También en el presente caso los resultados son concordantes, aunque a la vista de la gráfica se ve que la presencia del alcohol influye únicamente en que el salto de potencial es más visible.

No obstante, hacemos un tercer ensayo en medio acuoalcohólico en relación 1/2, pero al llegar a añadir los 18 c. c. hay inicialmente un salto muy brusco (aproximadamente 20 cm. de puente) que luego va disminuyendo gradualmente, llegando incluso a rebasar la lectura anterior en el otro sentido a causa del desmezcle de los aceites formados.

A pesar de que la solubilidad del cuprotiosulfato de calcio en tiosulfato de calcio, como también la formación de líquidos aceitosos a que hemos aludido



GRÁFICA 2

en la descripción de las potenciometrías, parecen indicar la posible existencia de otros cuprotiosulfatos de calcio distintos del que hemos aislado, estas sospechas no han podido ser verificadas experimentalmente al no conseguir, pese a nuestros intentos, la preparación en estado de pureza de ningún otro cuprotiosulfato de calcio. Esta posibilidad nos la da además la gran variedad de aniones cuprotiosulfato existente en el caso de los metales alcalinos.

CONCLUSIONES

PRIMERA. — Hemos preparado un nuevo cuprotiosulfato, el de calcio, que corresponde a la fórmula $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)]_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

SEGUNDA. — Este producto es insoluble en agua y en alcohol etílico.

TERCERA. — Lo mismo el producto sólido que suspendido en agua, decolora la solución de yodo, precipitando yoduro cuproso.

CUARTA. — Este producto es inestable en estado húmedo, descomponiéndose con gran velocidad. En estado seco y en desecador de cloruro de calcio, la velocidad de descomposición se hace muy lenta, pero con todo no llega a anularse. También disminuye manteniéndola a temperatura baja.

QUINTA. — En estado húmedo la velocidad de descomposición es mucho más acentuada, y poco a poco sin calentar y rápidamente calentando, se precipita todo el cobre al estado de sulfuro de cobre.

SEXTA. — Pueden obtenerse hermosas agujas verificando la cristalización lenta y sin adición de alcohol. Así obtenemos un producto incoloro, mientras que si precipitamos rápidamente por adición de alcohol, los cristales son mucho más pequeños y amarillos.

SÉPTIMA. — Pese a la posibilidad de existencia de otros cuprotiosulfatos de calcio, no hemos podido verificarlo experimentalmente.

Zaragoza, agosto de 1952.

LABORATORIOS DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS Y DE COLOIDEQUÍMICA
DEL C. S. I. C.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SPACU y MURGULESCU. — *Kolloid Zeitschrift*, 91, 294, 1940.
- (2) RIABCHIKOV y SILNICHENCO. — *Bull. Acad. Sci., U. R. S. S.*
- (3) R. USÓN. — *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*. VI, 2, pág. 7, 1951.
- (4) J. MARTÍN SAURAS. — *Boletín Universidad de Santiago*. Enero-marzo 1935.
- (5) DEINES y CHRISTOPH. — *Zeit. Anorg. allgme. Chem.*, 213, 209, 1933.
- (6) TREADWELL. — *Quim. Analit.*, Vol. II, pág. 160, 6.^a edic. esp.
- (7) TREADWELL. — *Quim. Analit.*, Vol. II, pág. 545, 6.^a edic. esp.
- (8) SPACU y MURGULESCU. — *Loc. cit.*

ESTUDIO DEL METIL₂-8QUINOLINOL Y DE SUS APLICACIONES ANALÍTICAS

por LUIS SERRANO BERGES

I.—INTRODUCCION

Las comunicaciones presentadas en la literatura científica ponen de manifiesto que se generaliza cada día más el empleo de sustancias orgánicas en la identificación de cationes y aniones.

Muchos de estos reactivos se utilizan en análisis cuantitativo por presentar la ventaja de ser selectivos —a veces, de acción altamente específica— y de formar compuestos muy insolubles en agua, de composición perfectamente definida y en los que el peso de la molécula orgánica es mucho mayor que el del ión a determinar. Siendo también de gran importancia, en sus aplicaciones colorimétricas, el que casi todos se presentan coloreados a la luz normal o ultravioleta.

Hasta principios de siglo, la investigación de cationes y aniones se hacía casi exclusivamente a base de reactivos inorgánicos. Las pocas excepciones existentes venían a confirmar la notoria escasez de reactivos orgánicos en el análisis mineral. La búsqueda de estos reactivos se hacía en forma totalmente empírica, al mismo tiempo que las síntesis orgánicas se desarrollaban incesantemente.

Es a partir del año 1905 en que TSCHUGAEFF (1) da a conocer la dimetilgloxima, como reactivo del níquel, cuando se inicia un estudio ordenado de los reactivos orgánicos.

Según FEIGL, los factores que más eficazmente influyeron en el estudio sistemático de los reactivos orgánicos fueron, de una parte, el establecimiento por WERNER, en 1893, de su teoría de la coordinación y, de otra, la posterior aparición de las técnicas microquímicas y la tendencia de los analistas a la simplificación y racionalización de los métodos de trabajo.

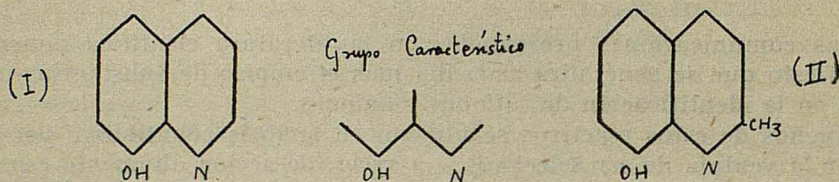
No cabe duda que la nueva concepción de la Química, como consecuencia de las teorías de la constitución del átomo y de la valencia, ha influido también en este problema de una manera especial.

La formación de compuestos organometálicos está íntimamente relacionada con el pH del medio. Esta dependencia es tan pronunciada, que a veces constituye un factor muy eficaz en el logro de una acción selectiva y una específica de muchos reactivos orgánicos.

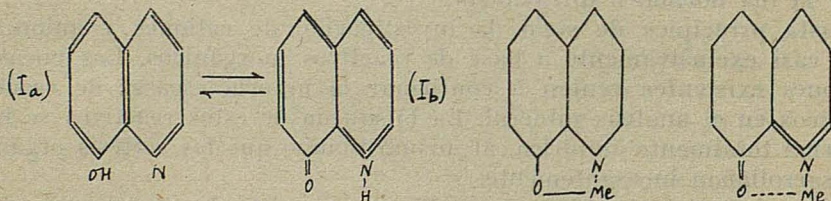
En las moléculas de estos reactivos hay que distinguir un *grupo característico* al que deben su acción, subordinada siempre a las condiciones de la reacción, y el *recto de la molécula* que influye modificando el carác-

ter de la misma. Es aquí, precisamente, en las modificaciones de este resto de la molécula, para lograr un mayor rendimiento en la sensibilidad o especificidad del reactivo, donde reside la principal misión del químico analista.

Según FEIGL (2), la notoria influencia que el resto de la molécula orgánica ejerce sobre el grupo de acción o fundamental del reactivo, se evidencia al comparar el comportamiento analítico de la oxina (8-quinolinol) (I) y el de la 8-hidroxiquinaldina (metil₂ . 8-quinolinol) (II). La primera, introducida en el campo del análisis químico por F. L. HAHN (3) en el año 1926 y R. BERG (4) en 1927, y la segunda por MERRITT y WALKER (5), en el año 1944.



La oxina forma complejos internos con las siguientes fórmulas de coordinación general (6), (7) y (8):



donde (Ia) y (Ib) representan, respectivamente, la estructura enólica y quinónica de la oxina.

Parece natural suponer que la 8-hidroxiquinaldina manifieste análoga acción precipitante, ya que su única diferencia con la oxina radica en la existencia de un grupo metilo en el carbono 2. Así sucede, en efecto, salvo en su comportamiento frente al aluminio, para el cual MERRITT y WALKER (5) encontraron que no es precipitado por la 8-hidroxiquinaldina.

El ligero incremento originado en el volumen de la molécula orgánica por la introducción del grupo metilo, hace que con el aluminio, uno de los iones trivalentes de menor radio iónico, no haya posibilidad de que se agrupen a su alrededor tres de estas grandes moléculas.

Análogos efectos se han observado, en estudios realizados sobre derivados de la biperidina, por SMIRNOFF (9) y WILLINK y WIBAUT (10). Mientras el diquinolil y demás derivados de la $\alpha\alpha$ biperidina no son capaces de formar el ion hexamina con el ion ferroso, reaccionan con el ion cuproso, por el menor espacio requerido por éste, para formar el ion tetramina.

De los ejemplos citados se deduce, que la acción selectiva de un grupo dado se puede hacer más específica por el incremento de volumen originado en la molécula por el resto orgánico unido a ella; es decir, los factores estéricos pueden jugar un papel muy importante en la reactividad y selectividad de los reactivos orgánicos.

Por todo ello, consideramos de especial interés dedicarnos al estudio de la 8-hidroxiquinolina, como reactivo analítico, desarrollándolo desde un punto de vista físico-químico, pues es muy frecuente que muchos de los reactivos utilizados se desconozcan bajo este aspecto y se ignore el mecanismo de sus reacciones. Estos conocimientos son fundamentales en un estudio de los diferentes métodos de valoración, tanto para fijar las condiciones de trabajo, como para evaluar e interpretar el error cometido en los mismos.

Una contribución al estudio físico-químico de este reactivo y de sus aplicaciones analíticas más importantes, constituye el objeto de este trabajo.

Con el fin de hacer notar la íntima relación que presenta el metil₂-8-quinolinol con la oxina, de la que conserva el mismo grupo fundamental, emplearemos, en vez de las denominaciones anteriores corrientemente citadas en la literatura científica, la de metil₂-oxina, que mantendremos a lo largo de este trabajo.

II. — OBTENCION Y PROPIEDADES DE LA METIL₂.OXINA

La imposibilidad material que tuvimos para poder adquirir este reactivo nos obligó a prepararlo en el Laboratorio.

Varios son los procedimientos indicados en la literatura científica para obtener este compuesto.

WALLACH y WÜSTEN (11) lo obtuvieron por ebullición de una mezcla de o-nitrofenol y o-aminofenol con ácido láctico y ácido sulfúrico concentrado.

DOEBNER y v. MILLER (12) utilizaron la fusión del ácido quinaldín-8-sulfónico con hidróxido potásico. También preconizaron calentar el 2-aminofenol con paraldehído y ácido clorhídrico concentrado, en presencia de cloruro de aluminio.

MERRITT y WALKER (5) lo preparan haciendo reaccionar o-aminofenol, o-nitrofenol y aldehído crotonico, en medio clorhídrico.

Posteriormente, con la esperanza de obtener reactivos analíticos más selectivos, PHILLIPS, ELBINGER y MERRITT (13) preparan una serie de derivados sustituidos de la 8-hidroxiquinoleína, siguiendo a DOEBNER y v. MILLER, por reacción entre los correspondientes compuestos carbonílicos no saturados α , β y el o-aminofenol. No encontrando ningún agente oxidante efectivo, ensayaron el nitrobenzeno, o-nitrofenol y el ácido pícrico, y obtuvieron siempre rendimientos muy bajos.

La metil₂.oxina que se utiliza en este trabajo la hemos preparado según las normas de MERRITT y WALKER (5).

El o-nitrofenol lo obtenemos tratando el fenol con ácido nítrico, $d = 1.11$, y separándolo del p-nitrofenol por destilación en corriente de vapor de agua.

Rendimiento: De 1.000 gr. de fenol se obtienen 460 gr. de o-nitrofenol.

El o-aminofenol lo preparamos por reducción del o-nitrofenol con sulfuro sódico a 125° C.

Rendimiento: De 275 gr. de o-nitrofenol se obtienen 220 gr. de o-aminofenol.

El aldehído crotonico se hizo por aldolización del acetaldehído con una solución de sulfito sódico al 15 %. Se extrae el aldol con éter y, una vez

eliminado éste, se transforma en aldehído crotónico por destilación en matraz de Claisen.

Rendimiento: De 300 gr. de acetaldehído se obtienen 150 gr. de crotonaldehído.

La metil₂.oxina se preparó de la siguiente manera: Colocamos en un matraz de tres bocas, provisto de un condensador de reflujo, embudo con llave y agitador mecánico con cierre de mercurio, 110 gr. de o-aminofenol (1 Mol/Gr.), disueltos en 200 gr. de ácido clorhídrico concentrado, y 50 gr. de o-nitrofenol (0,36 Mol/Gr.). Desde el embudo, en un intervalo

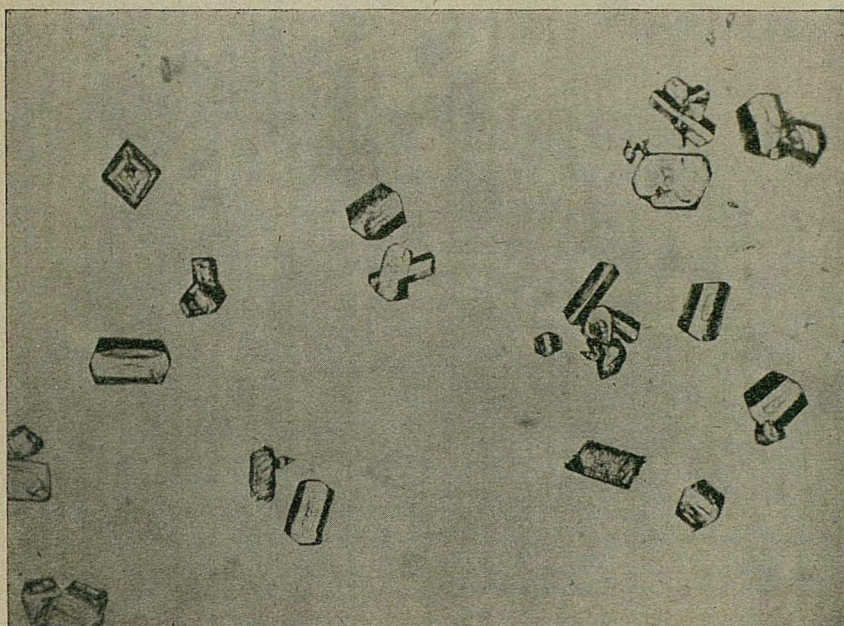


Fig. 1

de 45 a 60 minutos, se añaden gota a gota 80 gr. de aldehído crotónico (1,14 Mol/Gr.). Se calienta la mezcla a bañomaria, durante seis horas con agitación mecánica, y después se deja reposar durante varias horas.

El exceso de o-nitrofenol, empleado como agente oxidante, se separa de la solución ácida por arrastre en corriente de vapor. La solución se trató con hidróxido sódico 6 N. hasta casi neutralización, y después se saturó con carbonato sódico, separándose la metil₂.oxina por arrastre en corriente de vapor. La purificación del producto, mientras los citados autores la realizan por destilación a presión reducida, nosotros la llevamos a cabo por sucesivas recrystalizaciones en alcohol donde se disuelve fácilmente en caliente, separándose espontáneamente y en forma cristalina al enfriar, insolubilizándose el resto por adición lenta de agua.

Unas tres recrystalizaciones fueron suficientes para obtener 50 gr. de un producto blanco, cristalino, apto para ser utilizado como reactivo analítico.

En la figura 1 mostramos, a 160 aumentos, los cristales obtenidos por evaporación de una gota, de la solución alcohólica de la metil₂. oxina, sobre un portaobjetos. Dada la tendencia del producto a formar soluciones sobresaturadas, hubo que romper ésta con ayuda de un microagitador. Se observan claramente cristales prismáticos de apariencia rómbica bipiramidales

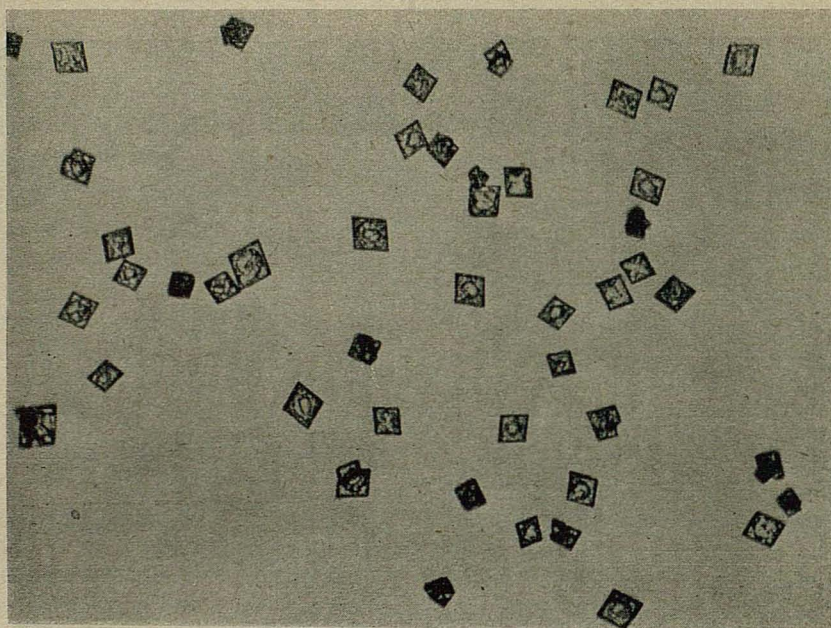


Fig. 2

—de acuerdo con lo indicado por HAUSHOFER y GROTH (14)—; en el campo de visión aparecen todos los cristales en posición de su eje mayor, salvo uno que aparece en posición vertical.

Al objeto de evitar la perturbación que en la formación de los cristales produce el agitador introducido para romper la sobresaturación, ideamos una nueva cristalización de forma más tranquila adicionando a la gota de solución alcohólica puesta sobre el portaobjetos, una gota de agua, con lo cual, al disminuir la solubilidad, se inicia seguidamente la aparición de fase sólida. La figura 2 nos muestra con los mismos aumentos el resultado obtenido, donde aparecen todos los cristales vistos en su sección transversa de forma rómbica y uniformes.

En todas las obtenciones que tuvimos que hacer se comprobó la pureza del producto resultante por volumetría bromatométrica, siguiendo la téc-

nica que posteriormente se describe, y por determinación de su punto de fusión. La bromatometría nos dió siempre un producto totalmente puro, y para el punto de fusión encontramos repetidamente 72° C, de completo acuerdo con el valor dado por MERRITT y WALKER (5), lo que era de esperar, ya que hemos seguido su técnica en la preparación de la metil₂.oxina.

Propiedades.—Su fórmula, C₁₀H₉ON, responde a la general C_nH_{2n-11}ON. Peso molecular, 159,18. Huele a manera de fenol. Sublima a 100°C. Fácilmente arrastrable por vapor de agua. Insoluble en agua. Soluble en ácidos diluïdos. Fácilmente soluble en alcohol caliente, éter y benzol. Solu-

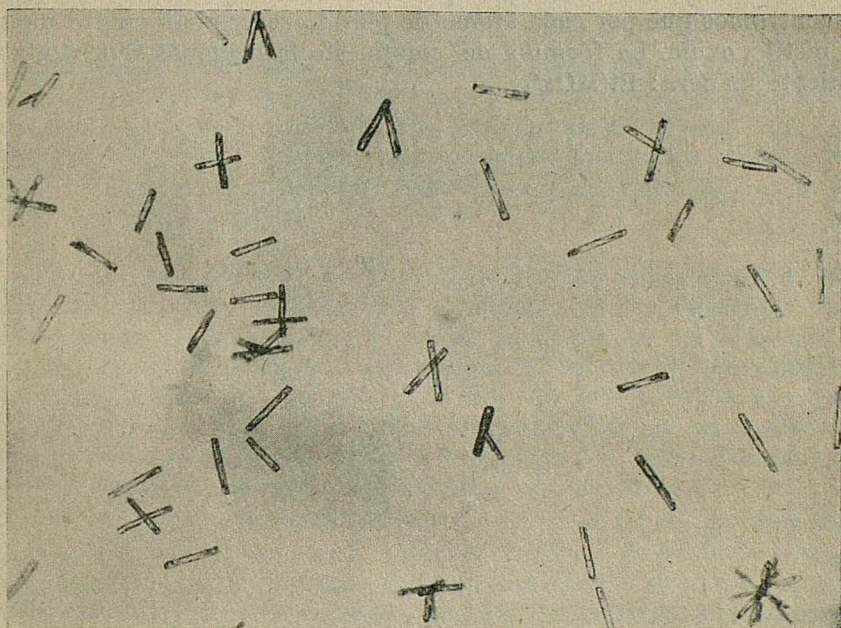


FIG. 3

ble por digestión con suficiente álcali. Insoluble en soluciones de carbonatos alcalinos. Por estaño y ácido clorhídrico se reduce a 8-oxi-1,2,3,4, tetra-hidroquinolinaldina. Según KÖNIG (15), por calentamiento del compuesto potásico con anhídrido carbónico a 180-190°, se obtiene el ácido 8-oxiquinolaldín-carbónico (7?).

DOEBNER y V. MILLER (12) indican que el metil₂-8. quinolínol reacciona con una solución acuosa de cloruro platínico en medio clorhídrico, dando agujas de color amarillo claro. Para comprobar esta reacción de reconocimiento en la metil₂.oxina obtenida por nosotros, preparamos las siguientes soluciones:

1.^a Solución 0,02 molar de metil₂-8. quinolínol (0,318 gr. en 100 ml.) en ácido acético 2 N.

2.^a Solución aproximadamente 0,04 molar de ácido cloroplatínico (1 gr. de $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml. de H_2O).

Sobre un portaobjetos pusimos una gota de la solución de metil₂-8. quinolinol dejando caer sobre ella otra gota de la de cloruro platínico. Tras una ligera agitación con un microagitador, para romper la sobresaturación, apareció un precipitado amarillo en forma de agujas finas. La figura 3 corresponde a la microfotografía de estas agujas vistas al microscopio con los mismos aumentos y condiciones en que se hicieron las del reactivo anteriormente. Se ve que este precipitado está formado por pequeñas agujas prismáticas con tendencia a presentarse reunidas en forma de cruz o estrella.

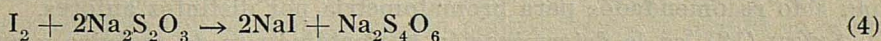
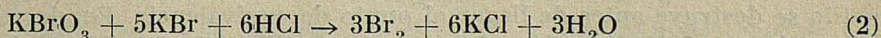
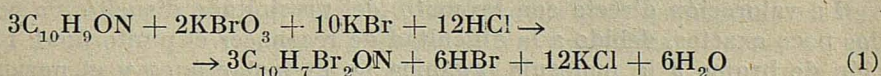
Hecho el análisis de dicho precipitado, desecado previamente a 105° C, nos encontramos que por cada átomo de platino reaccionan cuatro moléculas de metil₂. oxina. La fórmula del compuesto la podemos representar de la siguiente manera: $\text{Pt}(\text{MOx}')_4$.

III. — METODOS DE DETERMINACION DE LA METIL₂. OXINA

MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS. — Los metil₂oxinatos tienen generalmente una composición perfectamente definida. Se secan a 105° y se pesan directamente. En el caso de que se formen hidratos de composición desconocida, se puede calentar el complejo a 130-140° y pesarlo como compuesto anhidro. A veces, se prefiere mezclar el precipitado con ácido oxálico y transformarlo por calcinación en óxido metálico.

MÉTODOS VOLUMÉTRICOS. — Para la valoración volumétrica de la oxina hemos encontrado en la literatura científica (16) los siguientes métodos: a) Bromación cuantitativa de la oxina para dar la 5,7 dibromo.oxina; b) Oxidación cuantitativa de la parte orgánica del oxinato por solución valorada de permanganato o sal cérica; c) Métodos acidimétricos basados en la neutralización del ácido liberado por la precipitación del catión. De ellos hemos ensayado con la metil₂.oxina la determinación volumétrica por bromatometría, obteniendo resultados plenamente satisfactorios.

La metil₂.oxina en medio clorhídrico y en presencia de bromuro potásico, se trata con un exceso de solución valorada de bromato potásico. Se añade, después, yoduro potásico que reacciona con el exceso de bromo, y se termina la valoración con solución conocida de tiosulfato sódico, empleando almidón como indicador. Las ecuaciones, de los procesos que tienen lugar, son las siguientes:



Este método volumétrico es muy conveniente en el caso de valorar pequeñas cantidades de metales que forman metil₂.oxinatos. Cada átomo del metal coordina una o varias moléculas del reactivo orgánico, y cada una de éstas reacciona con cuatro átomos de bromo. Por tanto, el consumo de bro-

mato es grande y nos permite hacer valoraciones exactas, aunque la cantidad de metal sea muy pequeña.

Procedimiento. — El precipitado se disuelve sobre el crisol de placa filtrante con ácido clorhídrico 2-2,5 N. hasta que el filtrado pase incoloro. En un volumen de 50 a 70 ml. —si es preciso se completa con el mismo ácido—, se agregan 1 gr. de bromuro potásico y 4 gotas de solución al 0,1 % de la sal sódica del rojo de metilo como indicador. Se adiciona lentamente solución 0,1 N. de bromato hasta que desaparece el color rojo del indicador, y se añaden 3 a 4 ml. más de solución de bromato. Las 4 gotas de indicador consumen $3 \cdot 10^{-2}$ ml. de solución 0,1 N. de bromato potásico, lo que se tiene en cuenta en el resultado final para disminuir el error de la valoración. Se tapa el erlenmeyer, se deja durante 2 minutos, se añade 1 gr. de yoduro potásico y se valora el yodo producido con solución conocida de tiosulfato sódico y almidón como indicador.

Al adicionar yoduro potásico a la solución, se forma un precipitado de color marrón oscuro debido a la formación de un compuesto de adición de la dibromometil₂oxina con el yodo que, sin embargo, desaparece rápidamente al añadir la solución de tiosulfato.

Si representamos por V_1 y N_1 el volumen y normalidad de la solución de bromato empleada, y por V_2 y N_2 , volumen y normalidad respectivamente de la solución de tiosulfato utilizado, teniendo presente la ecuación (1), y siendo el peso molecular de la metil₂oxina, 159,18, llegamos al siguiente resultado:

$$(V_1 N_1 - V_2 N_2) 0,039795 = \text{gr. de MOx}$$

Sucede a veces que cuando se determinan por este procedimiento metil₂oxinatos de cobre (II) y hierro (III), no puede seguirse el método de valoración del exceso de bromo por retroceso con yoduro potásico, debido a la interferencia de dichos iones metálicos sobre el yoduro. Por ello, POETHKE (17) valora el exceso de bromo, por retroceso, empleando solución de arsenito, y recomienda el uso de la p-etoxicrisoidina (p-etoxibenceno azo m-fenilendiamina) "Brillant Carmoisine", como indicador.

La valoración directa con bromato, del precipitado disuelto, da resultados poco exactos, debido a la dificultad de reconocer el punto final. La adición de bromo a la molécula orgánica no es instantánea y el naranja de metilo se destruye antes de llegar al punto de equivalencia. Por la especial influencia en esta valoración, del indicador utilizado y posible mejora de los resultados obtenidos, creemos de interés señalar varios indicadores, que han sido recomendados para bromatometría por distintos autores.

SMITH (18), en la determinación bromatométrica de arsénico y antimonio, prefiere el indicador naftol azul-negro al naranja de metilo, por producir un cambio de color más visible.

TSUDA y SAKAMOTO (19), valorando arsénico y antimonio en compuestos orgánicos por bromatometría, ensayan distintos indicadores, y encuentran

que la α -naftoflavona y el clorhidrato de p-sulfonamidocrisoidina, especialmente el primero, son los más recomendables.

BELCHER (20) hace una revisión de los indicadores reversibles en las valoraciones con bromato y llega a la conclusión de que la α -naftoflavona es el más conveniente para la determinación volumétrica de oxina. La p-etoxicrisoidina y la fuchsina son gradualmente destruidas al pasar y repasar varias veces el punto final.

GOTÔ (21), (22) y SCHULEK (23) han ensayado la α -naftoflavona y la rodamina y fluoresceína como indicadores fluorescentes en yodometría y bromatometría.

Si bien la valoración directa de metil₂oxina con solución valorada de bromato es posible, resulta lenta. Esta lentitud en la velocidad de reacción se nos puso de manifiesto al valorar potenciométricamente la metil₂oxina con solución de bromato. El potencial tardaba en estabilizarse y la operación se prolongaba demasiado. SAVIOLI (24), en la determinación potenciométrica de oxina con bromo ya reconoce que la valoración es satisfactoria dentro de un error del 1 %, y DUYCKAERTS (25), en la valoración amperométrica de oxina con bromato, trata de acelerar la reacción trabajando a 50° C.

Nosotros tratamos de verificar la determinación potenciométrica directa de la metil₂oxina con bromato operando de 50 a 55° C, y si bien la estabilización del sistema fué más rápida, tampoco llegamos a resultados satisfactorios. En cambio, logramos una determinación perfecta añadiendo un exceso de bromato, después un volumen de solución valorada de arsenito y valorando el exceso de éste potenciométricamente con bromato. Esta operación se expone más detalladamente al hablar de la valoración volumétrica del metil₂oxinato de cobre.

Por considerarla de menor interés, no ensayamos la valoración yodométrica de la metil₂oxina, ya que los estudios realizados por DUPUIS (26) sobre la oxina demuestran que carece de aplicación analítica.

PHILLIPS y O'HARA (27) ensayan la valoración de la metil₂oxina por permanganimetría.

MÉTODOS COLORIMÉTRICOS. — a) *Directos*. — Algunos metil₂oxinatos son solubles en cloroformo dando soluciones fuertemente coloreadas. SANDELL (28), MOELLER (29) y GENTRY y SHERRINGTON (30) determinan ciertos metales al estado de oxinatos por medidas colorimétricas directas de sus complejos extraídos por disolventes orgánicos.

b) *Indirectos*. — Se pueden aplicar sobre el metil₂oxinato recogido por filtración y liberado del exceso de reactivo.

Estos métodos colorimétricos nos permiten determinar trazas de metales que precipitan con la metil₂oxina. En algunos casos es posible la separación y determinación de trazas de metales, precipitados al estado de metil₂oxinatos, combinando la técnica colorimétrica con la extracción por cloroformo, en función del pH de la fase acuosa.

Dos de estos métodos hemos ensayado principalmente.

El uno se basa en la intensa coloración verde oscura que da la metil₂-

oxina en presencia de sales férricas. La solución patrón la preparamos disolviendo 0,25 gr./litro de metil₂oxina, y la solución de cloruro férrico empleada es al 10 %. La muestra, en cantidad no superior a 0,03 gr., se disuelve para dar 100 ml. de solución. Se desarrolla el color y se establecen las comparaciones colorimétricas.

El otro procedimiento ensayado, de mucha mayor importancia que el citado, se funda en la formación de un colorante azoico por copulación de la metil₂oxina con una diazo compuesto. En nuestro caso utilizamos el ácido diazo benceno sulfónico, análogamente al que ALTEN, WEILAND y LOOFMANN (31) ensayan con la oxina.

Con este procedimiento obtenemos muy buenos resultados y podemos determinar cantidades de metil₂oxina del orden de 2 mgr./litro, que equivalen, en primera aproximación, a 0,2 mgr./litro del metal a considerar.

La zona de trabajo se puede extender para la metil₂oxina hasta un orden de 10 mgr./litro.

Procedimiento. — El reactivo se utiliza en solución acética. Se prepara disolviendo 4 gr. de metil₂oxina en 10 ml. de acético glacial y diluyendo a 200 ml. con agua hervida.

A 1 ml. de la solución a ensayar se añaden 0,5 ml. del reactivo, una vez que el pH del medio es adecuado para la precipitación del metil₂oxinato del metal que vamos a determinar. Se deja toda la noche, calentamos a baño-maria durante media hora y se centrifuga. El precipitado, una vez lavado con dos porciones de amoníaco diluido, se disuelve en 5 ml. de ácido clorhídrico N. caliente y se diluye a unos 30 ml. con agua. A esta solución añadimos 1 ml. de la solución acética de sulfanílico (0,75 gr. de sulfanílico en 100 ml. de ácido acético del 30 %) y 1 ml. de solución recién preparada de nitrato sódico (0,3 gr. en 100 ml. de agua). La mezcla se deja en reposo unos diez minutos, se alcaliniza con 10 ml. de hidróxido sódico 2 N. y diluimos con agua a 50 ml. Aparece un color rojo anaranjado que se compara con los patrones obtenidos por un tratamiento análogo.

MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS. — PHILLIPS y MERRITT (32) realizan estudios comparativos sobre algunos derivados metílicos de la oxina y estudian los espectros de absorción para la zona del infrarrojo y ultravioleta, determinando las longitudes de onda para las cuales la absorción es máxima.

IV. — CURVA DE CALIBRADO DEL COLORANTE AZOICO DESARROLLADO Y FACTORES QUE LO MODIFICAN

Trabajamos con un fotolorímetro de Leitz, modelo "Rouy-Photrometer", y observamos que se presente máxima absorción de luz para longitudes de onda del orden de 520 m μ . Como generador de corriente para el foco luminoso se emplea una batería de acumuladores de plomo.

Para preparar la solución patrón se pesan 0,05 gr. de metil₂oxina, se disuelven en 50 ml. de ácido clorhídrico N. y se diluyen a 250 ml. Tomamos 20 ml. y les adicionamos 1 ml. de la solución acética de ácido sulfanílico y 5 ml. de solución recién preparada de nitrito sódico (0,1 gr. en 100 ml. de

CUADRO I

CONCENTRACIÓN DE MO _x EN γ /ml.	T %	$\alpha \cdot 10$
0'4	86'6	0'62
0'8	75	1'25
2	54	2'68
4	30'8	5'11
8	11	9'59
16	3'9	14'09
24	2'4	16'20
32	1'8	17'45
40	1'4	18'54

agua). Se deja reposar unos diez minutos, se alcaliniza con hidróxido sódico 2 N. y se diluye hasta 100 ml. A partir de esta solución podemos preparar una serie de patrones secundarios.

En las diluciones debe tenerse en cuenta que el pH no sea inferior a 12.

Las lecturas obtenidas del tanto por ciento de transmisión relativa (T %) y de la densidad óptica ($\alpha \cdot 10$) en función de las concentraciones de metil₂oxina, en γ por mililitro, aparecen resumidas en el cuadro I y su representación gráfica en la figura 4.

Estabilidad del colorante con el tiempo. — Una vez formado el compuesto azoico, repetimos las lecturas colorimétricas de una misma solución, de

hora en hora, y encontramos que la intensidad de color permanece constante durante 12 horas; pasado dicho tiempo, observamos una ligerísima disminución en la absorción de luz.

Variación de la intensidad de color con el pH de la solución. — Desarrollamos el colorante azoico sobre 20 ml. de una solución metil₂oxina (0,5 gr.

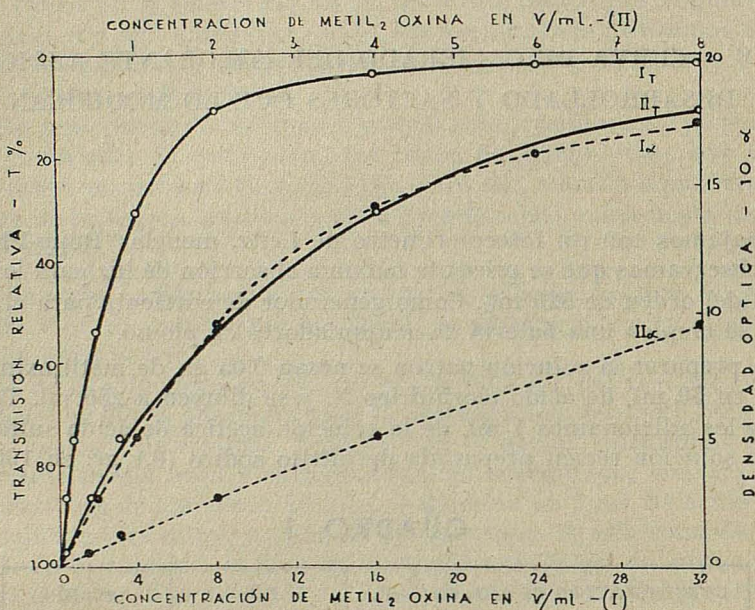


FIG. 4

en 250 ml. de ácido clorhídrico 0,2 N.) siguiendo las normas indicadas para la curva de calibrado.

Con 100 ml. de la solución alcalina coloreada de concentración en metil₂oxina de 40 γ/ml., preparamos varios patrones de igual dilución y distinto pH. La concentración final en metil₂oxina, de cada una de las soluciones, es de 8 γ/ml., en un volumen de 25 ml. La variación de pH se

CUADRO II

pH	T%	pH	T%
13'05	11	9'28	17'2
12'62	11	8'70	18
12'22	11	8'22	19'4
11'67	12'1	7'27	26
11'00	13'1	5'59	43'7
10'50	14'5	3'52	56'7
9'73	15'6	1'14	58'4

consigue mediante adición de ácido clorhídrico 2 N. En algunos casos es preciso tamponar la solución, y para ello empleamos 10 ml. de solución de fosfato disódico (11,876 gr. de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 1 litro de agua).

En el cuadro II y figura 5 se resumen los resultados obtenidos y la relación existente entre el pH de cada solución y la absorción luminosa. Se observa cómo aumenta la transmisión de luz al disminuir el pH, y que por debajo de pH 9 se pierde mucho la sensibilidad.

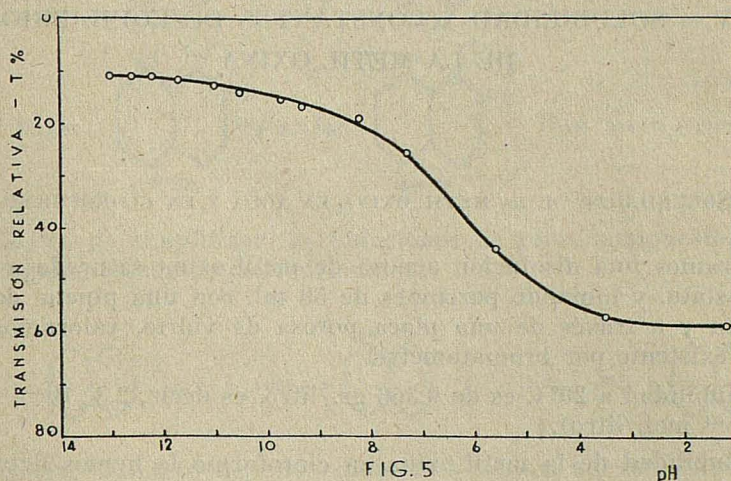


FIG. 5

V.—SOLUBILIDAD Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE LA METIL₂OXINA

SOLUBILIDAD DE LA METIL₂OXINA EN AGUA Y EN CLOROFORMO

Preparamos una disolución acuosa de metil₂oxina saturada a 20° C en un termostato, y tomando porciones de 50 ml. con una pipeta dentro del termostato y a través de una placa porosa de vidrio, valoramos la metil₂oxina existente por bromatometría.

La solubilidad a 20° C es de 0,366 gr./litro, es decir, $2,3 \cdot 10^{-3}$ moles/litro ($10^{-2,64}$ mol./litro).

La solubilidad de la metil₂oxina en cloroformo la hemos determinado preparando una solución clorofórmica saturada de metil₂oxina a 20° C y

CUADRO III

	SOLUBILIDAD EN AGUA .		SOLUBILIDAD EN CLOROFORMO	
	MGRS/LITRO	MOLES/LITRO	GRS/LITRO	MOLES/LITRO
OXINA	516	$3'56 \cdot 10^{-3}$	370	2'55
METIL ₂ OXINA	366	$2'3 \cdot 10^{-3}$	466	2'93

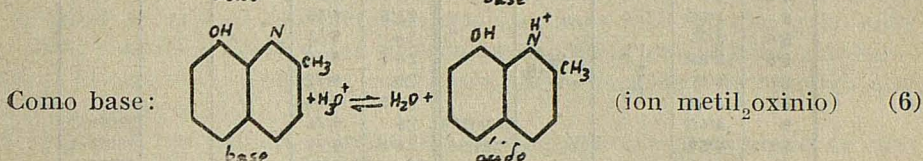
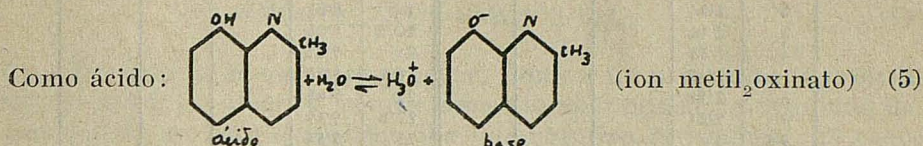
tomando 5 ml. Se elimina el disolvente, y el residuo tratado con ácido clorhídrico 2 N. se disuelve haciendo un volumen de 500 ml. Tomamos porciones de 25 ml. y se valoran por bromatometría.

Obtenemos como resultado el valor de 466,45 gr./litro, es decir, 2,93 moles/litro ($10^{0,467}$ mol./litro).

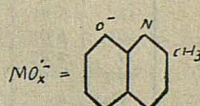
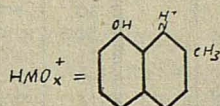
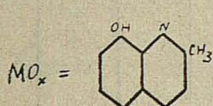
Comparando estos resultados con los obtenidos por LACROIX (33), para la oxina (ver cuadro III), se comprueba que el radical metilo exacerba el carácter orgánico de la molécula, aumentando su solubilidad en cloroformo y disminuyéndola en el agua.

PROPIEDADES ACIDIMÉTRICAS DE LA METIL₂OXINA

La metil₂oxina se comporta como anfótero por su doble carácter de ácido y base.



Con objeto de simplificar las notaciones de estos compuestos, utilizamos los siguientes signos convencionales:



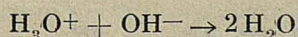
El carácter anfótero de este compuesto explica su solubilidad en los ácidos y en las bases, así como la curva de neutralización obtenida al tratar la solución ácida de metil₂oxina, con solución de hidróxido sódico.

Estudio potenciométrico de la neutralización.— Para hacer estas experiencias se disuelven 0,1592 gr. (10⁻³ moles) de metil₂oxina en 20 ml. de ácido clorhídrico 0,0898 N. y 60 ml. de agua. Esta solución, débilmente amarilla, se neutraliza con hidróxido sódico 0,0931 N. El pH de la solución, después de cada adición de agente valorante, se mide con un pH metro "Beckman modelo G", utilizando electrodo de vidrio. La temperatura de trabajo es de 20° C. La experiencia se lleva a cabo con agitación mecánica y el aparato de medida se calibra previamente al comienzo de cada operación.

Los valores obtenidos para la variación de pH en función de los mililitros de hidróxido sódico añadidos, vienen expresados en el cuadro IV y figura 6.

Interpretación de los resultados obtenidos.— En la curva obtenida, figura 6, se pueden considerar varias partes.

De A a B tiene lugar la neutralización del ácido clorhídrico libre



El punto B, que aparece después de consumir 8,55 ml. de solución de agente valorante, representa el punto de inflexión correspondiente a la

CUADRO IV

mls NaOH	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta ml}$	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta ml^2}$	ELECTRODO UTILIZADO	mls NaOH	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta ml}$	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta ml^2}$	ELECTRODO UTILIZADO
0	2'06				20	8'81			
2	2'18				20'5	9'08			
4	2'33				21	9'22			
5	2'45				21'5	9'33			
6	2'59				22	9'42			
7	2'81				22'5	9'49			
7'5	3				23	9'54			
8	3'30				23'5	9'58			
8'4	3'70				24	9'63			
8'5	3'85	1'5	1'5 → B		24'5	9'68			
8'6	4'15	3	- 1'7		25	9'72			
8'7	4'28	1'3			25'5	9'74			
9	4'40			BECKMAN Nº 1190	26	9'76			BECKMAN Nº 1190-E ESPECIAL PARA ALTO pH
9'5	4'59				26'5	9'79			
10	4'73				27	9'82			
10'5	4'85				27'5	9'86			
11	4'95				28	9'90			
12	5'15				28'5	9'92			
13	5'31				29	9'93			
15	5'53				29'5	9'96			
17	5'81				30	9'98			
18	6'06				30'5	10'01			
19	6'82	2'15	1'50 → C		31	10'03			
19'2	7'25	3'75	- 1'70		32	10'09			
19'4	8	2'05			33	10'18			
19'6	8'41				35	10'40			

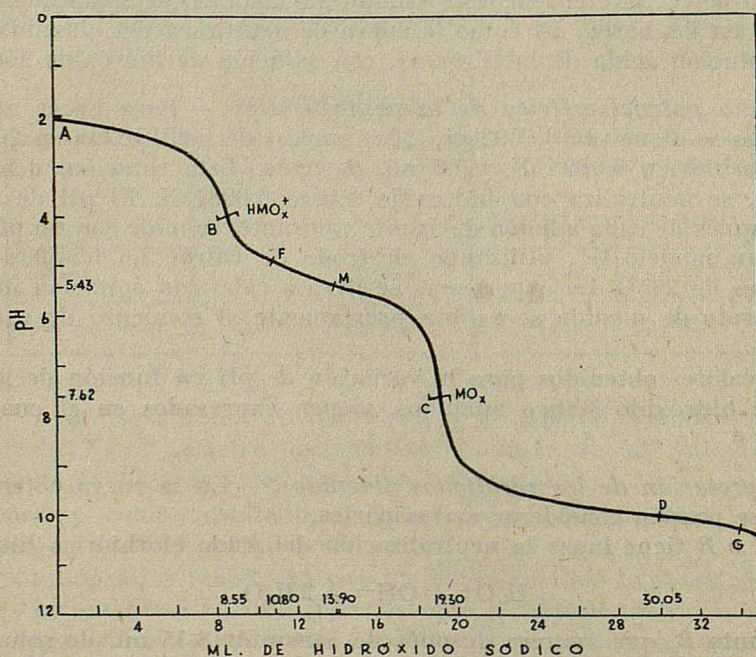
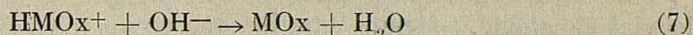


FIG. 6

solución del ácido débil HMOx^+ . La solución queda transparente y débilmente amarilla.

De *B* a *C* se verifica la neutralización del ácido débil HMOx^+



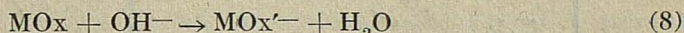
En esta rama de la curva se produce, junto a un progresivo y gradual cambio de color, de amarillo claro a amarillo anaranjado, la aparición de un precipitado incoloro de metil₂oxina que enturbia la solución. El cambio de color se explica considerando que los iones HMOx^+ dan a la solución color amarillo débil y las moléculas de MOx anaranjado, análogamente a lo que sucede con las soluciones alcohólicas de este reactivo que presentan dicho color.

El punto *F* nos señala el momento en que aparece precipitado de metil₂oxina y se enturbia la solución.

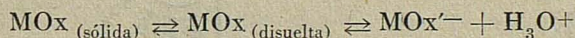
El punto *N* nos indica cuándo se han neutralizado la mitad de los iones HMOx^+ existentes en *B*. El volumen de líquido existente es de 93,9 ml. (80 ml. de la solución inicial más 13,9 ml. que se han adicionado de solución de hidróxido sódico).

En *C* (19,3 ml. de hidróxido sódico) se ha neutralizado totalmente el ácido HMOx^+ , y el punto de inflexión obtenido nos señala el pH correspondiente a la solución de metil₂oxina en agua. La metil₂oxina se encuentra parte en solución y el resto precipitado.

A partir de *C* se verifica la neutralización del ácido MOx (segunda ionización del ácido HMOx^+).



Al mismo tiempo que la metil₂oxina disuelta se va neutralizando, la metil₂oxina precipitada se va disolviendo al desplazarse a la derecha el equilibrio



A medida que la neutralización transcurre se observa la consiguiente disminución de intensidad de color de la solución.

El punto *C* señala el momento en que la solución se aclara totalmente. Los puntos *F* y *G* los determinaremos teóricamente.

Observaciones. — En la neutralización de la solución ácida de metil₂oxina se vió que al principio de la operación, desde que se inicia hasta que se llega a las proximidades del punto *F*, el proceso era instantáneo y las medidas se hacían muy deprisa, por estabilizarse el sistema rápidamente.

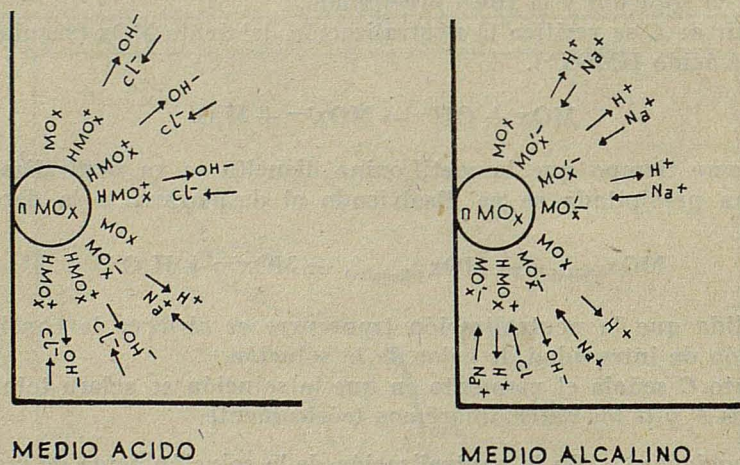
No ocurría lo mismo a partir del punto *F*, en que surge una nueva fase en el sistema, al insolubilizarse parte de la metil₂oxina.

Sucede frecuentemente que, a partir de este punto, se presenta una turbidez, y a medida que la neutralización progresa, llega un momento en que se aclara rápidamente acusando el pH una disminución considerable.

Análogamente, una vez rebasado C , ha de esperarse bastante tiempo, sobre todo en las primeras lecturas, a que el sistema se estabilice, pues las variaciones de pH en esta zona son muy apreciables.

Para explicarnos estas variaciones de pH que experimenta el sistema al flocular el coloide, podemos admitir que en las micelas se producen adsorciones selectivas y suponer que están formadas por n moléculas de metil₂oxina que, debido a su carácter anfótero, en medio ácido se rodean de una capa interna de iones HMOx^+ que las cargan positivamente, y en cantidad muy escasa pueden estar presentes también iones MOx^- y moléculas de metil₂oxina, de igual modo a como opinan NICOLSKY y PARAMONOVA (34) en el caso de precipitación de hidróxidos coloidales, y LACROIX (35) en el estudio de algunos complejos y compuestos poco solubles de aluminio, galio e indio. Rodeando esta capa existe otra periférica difusa formada por iones OH^- procedentes de la ionización de la metil₂oxina y posiblemente sustituidos en parte por los iones cloro existentes en la solución (adsorción de cambio) que neutralizan el conjunto. Las moléculas y partículas iónicas de la capa interna se encuentran en equilibrio con los iones de la solución.

En medio alcalino, la adsorción se produce principalmente de iones MOx^- y de una mínima porción de iones HMOx^+ , y de moléculas neutras, y en la capa exterior existen los iones hidrógeno procedentes de la ionización ácida de la metil₂oxina, sustituidos en parte por iones sodio.



Al flocular el coloide en medio ácido o alcalino, quedan en libertad iones HMOx^+ o moléculas neutras de metil₂oxina, respectivamente, que, al consumir iones OH^- , rebajan el pH.

Con objeto de evitar o aminorar la lentitud observada en el restablecimiento del equilibrio, operando de una manera continua, se pensó en realizar esta experiencia por medidas aisladas, es decir, calentar después de cada adición con el fin de aumentar la velocidad de reacción, enfriar luego

y hacer entonces las medidas, obteniendo así una serie de puntos que nos permitan trazar la gráfica.

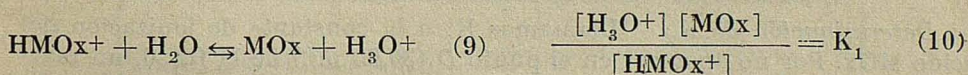
No nos satisfizo esta variante, pues si bien el equilibrio se alcanzaba antes, se observó que si se excedía ligeramente en el calentamiento se producía una desaparición de las partículas pequeñas, más solubles, en beneficio de las otras, y este envejecimiento de las mismas llevaba consigo una variación en su solubilidad con las consiguientes perturbaciones en las medidas de pH. Además, como la metil₂oxina funde a 72° C, basta un ligero calentamiento para que empiece a conglomerarse, siendo en esta forma más difícil de disolver que en su forma primitiva. Al mismo tiempo, para que las medidas fueran comparativas, había que operar siempre a la misma temperatura, y con todo ello, las experiencias se prolongaban demasiado.

Optamos por operar de una manera continua, sin más precaución que esperar, después de cada edición, el tiempo necesario para la estabilización total del sistema y verificar entonces la lectura del pH correspondiente.

Constantes de ionización de la metil₂oxina. — PHILLIPS y MERRITT (36) determinan las constantes de ionización de la 8-hidroquinoleína y de algunos de sus derivados. El valor hallado por estos autores para K_a de la oxina ($1,95 \cdot 10^{-10}$) no está en muy buena coincidencia ni con el determinado por FOX (37) por medidas de hidrólisis ($0,368 \cdot 10^{-10}$), ni con los fijados por STONE y FRIEDMAN (38) por medidas de solubilidad y espectroscópicas, respectivamente ($0,420 \cdot 10^{-10}$ y $0,428 \cdot 10^{-10}$). BERG (6) señala el valor $2 \cdot 10^{-10}$ para la constante K_a de la oxina.

Estas discrepancias en los valores obtenidos por los diferentes autores en los distintos procedimientos físico-químicos utilizados para determinar el valor de K_a de la oxina, nos animaron a determinar, por medidas potenciométricas, los valores de las constantes de la metil₂oxina que acababan de ser determinadas por PHILLIPS y MERRITT (36) a partir de los espectros de absorción, en el ultravioleta, de sus soluciones a distintos valores de pH.

Determinación de K_1 . — Llamamos K_1 a la constante de ionización del ácido HMOx^+



En forma logarítmica y haciendo intervenir los coeficientes de actividad, podremos expresarla

$$p_H = p_{K_1} + \log \frac{[\text{MOx}]}{f_{\text{HMOx}^+}[\text{HMOx}^+]} \quad (11)$$

En las moléculas neutras, el coeficiente de actividad es poco diferente de la unidad y, por consiguiente, $[\text{MOx}] = A_{\text{MOx}}$

Los coeficientes de actividad se calculan utilizando las siguientes fórmulas:

$$\mu = 0,5 (c_1 v_1^2 + c_2 v_2^2 + c_3 v_3^2 + \dots + c_n v_n^2) = \frac{1}{2} \sum c_i v_i^2$$

$$\log f_i = -0,5 v_i^2 \sqrt{\mu} \quad \text{cuando} \quad \mu < 0,02$$

$$\log f_i = \frac{-0,5 v_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0,33 R_i 10^8 \sqrt{\mu}} \quad \text{cuando} \quad \begin{matrix} \mu > 0,02 \\ \mu < 0,2 \end{matrix}$$

representando: v_i la valencia del ión; R_i el radio en cm.; μ la fuerza iónica de la solución; c_i la concentración del ión i ; f_i el coeficiente de actividad y A_i la actividad que es igual al producto de f_i por c_i .

En el punto central o de semineutralización M , ver fig. 6, se verifica que el pH medido a 20° C es de 5,43, y el volumen de la solución 93,9 ml. Por consiguiente, dadas las condiciones experimentales ya citadas, se verifica:

$$[\text{HMOx}^+] = 10^{-2,27} \quad A_{\text{H}^+} = 10^{-5,43} \quad A_{\text{OH}^-} = 10^{-8,71}$$

$$[\text{MOx}] = 10^{-2,64} \quad [\text{Cl}^-] = 10^{-1,72}$$

$$[\text{MOx}'] = \text{despreciable} \quad [\text{Na}^+] = 10^{-1,86}$$

$$\mu = 0,0191 \quad \sqrt{\mu} = 0,138$$

$$f_{\text{HMOx}^+} = 10^{-0,064}$$

$$\text{p}K_1 = 5,74 \quad K_1 = 10^{-5,74} = 1,82 \cdot 10^{-6}$$

Hemos tomado para radio del ión metil₂oxinio el valor de $1,5 \cdot 10^{-8}$ centímetros, análogamente al señalado por LACROIX (33) para el ión oxinio.

Determinación de K_b .—Llamamos K_b a la constante de ionización de la base MOx.

$$\begin{aligned} \text{MOx} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HMOx}^+ + \text{OH}^- \quad (13) \quad \therefore K_b = \frac{[\text{HMOx}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOx}]} = \\ &= \frac{K_w}{K_1} = 10^{-8,40} = 3,98 \cdot 10^{-9} \end{aligned} \quad (14)$$

Determinación de K_2 .—Llamamos K_2 a la constante de ionización del ácido MOx. Por no aparecer en el punto \bar{D} (30,05 ml.) de la fig. 6, un marcado punto de inflexión, correspondiente a la neutralización total del ácido MOx, no podemos aplicar en la determinación de la constante de ionización de este ácido, K_2 , cálculos análogos a los expuestos anteriormente, para fijar el valor de K_1 . Por ello, operamos de la siguiente manera: Se pesan aproximadamente 0,05 gr. de metil₂oxina y se disuelven en 5 ml. de hidróxido sódico 0,2079 N.; les adicionamos 6 ml. de ácido clorhídrico 0,1059 N. hasta aparición de ligera turbidez y se filtra. Medido el pH de la solución dió 10,65. La concentración total de metil₂oxina la determinamos por bromatometría.

En la valoración bromatométrica de la metil₂oxina existente en 5 ml. de esta solución (en total 11 ml.), se consumen:

9 ml. de solución de bromato potásico 0,1017 N. y
3,65 ml. de solución de tiosulfato sódico 0,1013 N.

Según estos resultados, y teniendo en cuenta la expresión de la página 116, se verifica que

$$[\Sigma \text{MOx}] = 10^{-1,56}$$

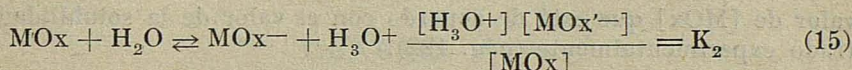
En las condiciones del medio, la $[\text{HMOx}^+]$ se puede considerar despreciable y, por consiguiente:

$$[\Sigma \text{MOx}] = [\text{MOx}] + [\text{MOx}'^-]$$

Estando la solución saturada en metil₂oxina, tenemos que

$$\begin{aligned} [\text{MOx}] &= 10^{-2,64} & A_{\text{OH}^-} &= 10^{-3,49} \\ [\text{MOx}'^-] &= 10^{-1,60} & [\text{Cl}^-] &= 10^{-1,24} \\ A_{\text{H}_3\text{O}^+} &= 10^{-10,65} & [\text{Na}^+] &= 10^{-1,02} \\ \mu &= 0,0886 & \sqrt{\mu} &= 0,297 \\ f_{\text{MOx}'^-} &= 10^{-0,13} \end{aligned}$$

Asignamos al radio del ión metil₂oxinato el valor $1,5 \cdot 10^{-8}$ cm.



Expresándola en forma logarítmica y teniendo en cuenta que en las moléculas orgánicas el coeficiente de actividad es prácticamente la unidad

$$\text{p}K_2 = \text{pH} + \log \frac{[\text{MOx}]}{f_{\text{MOx}'^-} [\text{MOx}'^-]} \quad (16)$$

de donde:

$$K_2 = 10^{-9,74} = 1,82 \cdot 10^{-10}$$

	K _a	K _b
VALORES DE K _a Y K _b PARA LA METIL ₂ OXINA DETERMINADOS ESPECTROSCÓPICAMENTE POR PHILLIPS Y MERRITT (36)	$10^{-10,31} = 0,49 \cdot 10^{-10}$	$10^{-8,45} = 3,55 \cdot 10^{-9}$
VALORES DE K _a Y K _b PARA LA METIL ₂ OXINA SEGUN NUESTRAS DETERMINACIONES POTENCIOMÉTRICAS.	$10^{-9,74} = 1,82 \cdot 10^{-10}$	$10^{-8,40} = 4 \cdot 10^{-9}$

Determinación del punto F. — El precipitado de metil₂oxina aparece cuando la solución acuosa empieza a estar sobresaturada a esa temperatura. Teniendo en cuenta que operamos a 20° C y el volumen inicial de la solu-

ción es de 80 ml., si representamos por x los ml. de solución de hidróxido sódico 0,0931 N. que se adicionan hasta aparición de precipitado de metil₂-oxina, se verifica:

$$\frac{(x - 8,55) 0,0931}{80 + x} = 0,0023 \quad , \quad x = 10,80 \text{ ml.}$$

siendo 0,0023 (ver pág. 122) la solubilidad en moles/litro a 20° C, de metil₂-oxina en agua, y 8,55 los ml. de hidróxido sódico 0,0931 N. consumidos en neutralizar el ácido clorhídrico libre.

Determinación del punto G. — Este punto corresponde, como anteriormente decíamos, al momento en que se aclara el líquido por redisolución total del precipitado de metil₂oxina (Fig. 6), lo que sucede al agregar 34 ml. de la solución valorada de hidróxido sódico, siendo entonces el pH medido de 10,28.

Si aplicamos la ecuación (15), en la que $K_2 = 10^{-9,74}$, $[MOx] = x$ y $[MOx']$ lo deducimos de: $[\sum MOx] = [MOx] + [MOx']$ y $[MOx'] = [\sum MOx] - [MOx]$ (en esta expresión $[HMOx^+]$ la hemos supuesto despreciable por estar en la zona alcalina de la curva), y de acuerdo con las condiciones experimentales, podemos deducir el valor de x .

$$\begin{aligned} 10^{-9,74} x &= (10^{-2,06} - x) 10^{-10,28} \\ x &= 10^{-2,71} \end{aligned} \quad (17)$$

valor de $[MOx]$ que está de acuerdo con el valor de la solubilidad encontrado experimentalmente (pág. 122).

pH de la solución acuosa de metil₂oxina. — Considerando la metil₂oxina como resultado de neutralizar la primera basicidad del diácido $HMOx^+$, se verifica que el pH, en el punto C, es igual a

$$1/2 (pK_1 + pK_2) = 1/2 (5,74 + 9,74) = 7,74 \quad (18)$$

Valor que coincide prácticamente con el determinado experimentalmente.

EXTRACCIÓN DE LA METIL₂OXINA POR CLOROFORMO

Conocida la solubilidad de la metil₂oxina en cloroformo y agua a la misma temperatura (pág. 122), estamos en condiciones de determinar el coeficiente de partición.

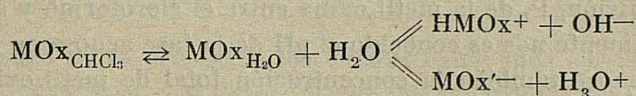
Siendo los valores determinados para la solubilidad de la metil₂oxina en cloroformo y agua, a 20° C, respectivamente, 2,93 M. y $2,3 \cdot 10^{-3}$ M., podemos calcular a partir de ellos:

$$P = 10^{3,1} \quad (19)$$

admitimos que en la solución acuosa, la metil₂oxina se encuentra prácticamente toda al estado molecular.

Extracción en función del pH. — En el cloroformo, toda la metil₂oxina se encuentra disuelta al estado molecular. En cambio, en la fase acuosa, y dependiendo del pH del medio, existirán equilibrios entre las moléculas de metil₂oxina y los iones HMOx⁺ y MOx[—]. Al variar la concentración molar de metil₂oxina en agua, varía también la concentración de metil₂oxina en el cloroformo y, por tanto, la extracción de la metil₂oxina de la fase acuosa está íntima ligada a la concentración de iones hidrógeno en dicha fase.

Los equilibrios existentes entre ambas fases podemos representarlos de la siguiente forma:



por consiguiente, $[\text{MOx}]_{\text{CHCl}_3} = f([\text{H}^+])$

En medio ácido la metil₂oxina da HMOx⁺, y en medio alcalino MOx[—]; en ambos casos, la extracción por el cloroformo es nula o casi nula. En cambio, será considerable para la zona de pH comprendida en el intervalo de pK₁ a pK₂.

Estudio experimental. — Las experiencias realizadas, cuyos resultados se resumen en el cuadro V, se realizan de la siguiente manera: Se pesan de metil₂oxina 0,3979 gr., o sea la cantidad correspondiente para 25 ml. de una solución de 0,1 M. de metil₂oxina. Se disuelven en 25 ml. de cloroformo,

CUADRO V

pH FASE ACUOSA	0'03	2'16	2'63	3'06	4'12	9'13	12'55	12'99
% DE MOX EN CLOROFORMO	0'78	19'60	47'1	69'5	94'3	99'65	75'3	45'7
$[\text{MOx}]_{\text{CHCl}_3}$	0'00078	0'0196	0'0471	0'0695	0'0943	0'09965	0'0753	0'0457
$\Sigma (\text{MO})$	0'1	0'1	0'1	0'1	0'1	0'1	0'1	0'1

mo, en un embudo de separación, de unos 100-150 ml. de capacidad, y se añaden 25 ml. de solución "tampón". Se agita a mano, se deja decantar y una vez retirado el lecho clorofórmico, más denso, se determina la metil₂oxina existente, en una porción de la fase acuosa, por bromatometría, y el pH, en la porción restante del líquido acuoso, con electrodo de vidrio.

Se observa que mientras la solución clorofórmica es incolora, en los extractos acuosos se manifiesta un color amarillo más o menos intenso según la cantidad de metil₂oxina extraída. La diferencia de comportamiento se debe a que en la fase acuosa y de acuerdo con el pH, parte se encuentra en forma iónica, y en el cloroformo, por el contrario, se halla al estado molecular.

Las soluciones "tampón" se prepararon, según KORDATZKI (39) y BRITTON (40), a base de ácido clorhídrico-cloruro potásico, ácidos clorhídrico y acético-acetato sódico y acetato sódico-hidróxido sódico.

Estudio teórico.—Al resolver teóricamente el problema de la extracción de la metiloxina por el cloroformo en función del pH de la fase acuosa, hemos de fijar previamente las siguientes condiciones:

1.^a Se consideran volúmenes iguales para la solución acuosa y clorofórmica puestas en presencia.

2.^a Conocemos los valores de pK_1 y pK_2 de la metiloxina y el coeficiente de partición, P , de la metiloxina entre el cloroformo y agua a 20° C.

3.^a Igualmente nos es conocido el pH de la fase acuosa en el equilibrio.

4.^a Se conoce también la concentración total de metiloxina a la que representaremos por $\Sigma[MOx]$. La notación $[\Sigma MOx]_{H_2O}$ corresponde a la concentración total de metiloxina en agua, en sus dos formas iónicas y en su estado molecular.

Considerando el sistema de ecuaciones:

$$\frac{[MOx]_{CHCl_3}}{[MOx]_{H_2O}} = P \quad (21) \quad [\Sigma MOx]_{H_2O} = [MOx]_{H_2O} + [HMOx^+] + [MOx'^-] \quad (24)$$

$$\frac{[MOx]_{H_2O} [H_3O^+]}{[HMOx^+]} = K_1 \quad (22) \quad P_{\Sigma MOx} = \frac{[MOx]_{CHCl_3}}{[\Sigma MOx]_{H_2O}} \quad (25)$$

$$\frac{[MOx'^-] [H_3O^+]}{[MOx]_{H_2O}} = K_2 \quad (23) \quad \Sigma[MOx] = [\Sigma MOx]_{H_2O} + [MOx]_{CHCl_3} \quad (26)$$

y siendo los datos $P = 10^{3.1}$, $K_1 = 10^{-5.74}$, $K_2 = 10^{-9.74}$ y $\Sigma[MOx] = 10^{-1}$ podemos hallar los valores de las incógnitas $P_{\Sigma MOx}$, $[MOx]_{CHCl_3}$, $[\Sigma MOx]_{H_2O}$, $[MOx]_{H_2O}$, $[HMOx^+]$ y $[MOx'^-]$ de la siguiente manera:

Teniendo en cuenta las ecuaciones (21), (22), (23), (24) y 25 se verifica:

$$P_{\Sigma MOx} = \frac{P}{1 + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_1}} \quad (27)$$

A partir de las ecuaciones (25), (27) y (26), podemos deducir el valor de MOx

$$[MOx]_{CHCl_3} = \frac{\Sigma[MOx]}{1 + \frac{1}{P} + \frac{K_2}{P[H^+]} + \frac{[H^+]}{PK_1}} \approx \frac{\Sigma[MOx]}{1 + \frac{K_2}{P[H^+]} + \frac{[H^+]}{PK_1}} \quad (28)$$

$$[\Sigma MOx]_{H_2O} = \Sigma[MOx] - [MOx]_{CHCl_3} \quad (29)$$

$$[MOx]_{H_2O} = \frac{[MOx]_{CHCl_3}}{P} \quad (30)$$

De las ecuaciones (22), (23) y (24) se pueden determinar los valores $[\text{HMOx}]$ y $[\text{MOx}'^-]$

$$[\text{HMOx}^+] = \frac{[\Sigma \text{MOx}]_{\text{MOx}}}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}} \quad (31)$$

$$[\text{MOx}'^-] = \frac{[\Sigma \text{MOx}]_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2}} \quad (32)$$

En el cuadro VI se presentan los valores calculados correspondientes a $[\text{MOx}]_{\text{CHCl}_3}$, $[\Sigma \text{MOx}]_{\text{H}_2\text{O}}$ y $P_{\Sigma \text{MOx}}$ según las ecuaciones (28), (29) y (27).

Estos resultados nos han permitido construir dos curvas importantes: la curva de extracción, figura 7, que nos da el tanto por ciento de metil₂oxina extraída de la solución acuosa por el cloroformo a distintos valores de pH, y la curva de solubilidad, figura 8, que es análoga a la precedente y nos indica cuál es la concentración total de la metil₂oxina en agua, a distintos valores de pH, en presencia de un volumen igual de cloroformo.

La extracción por el cloroformo es cuantitativa, con un error de 1/1270, entre pH 5 y 10.

Los resultados obtenidos se mejoran mediante una segunda extracción.

CUADRO VI

pH	$\Sigma (\text{MOx})$	$(\text{MOx})_{\text{CHCl}_3}$	$(\Sigma \text{MOx})_{\text{H}_2\text{O}}$	% DE MOx EXTRAIDA	$P_{\Sigma \text{MOx}}$	OBSERVACIONES
0	10^{-1}	0'00023	$9'977 \cdot 10^{-2}$	0'23 %	0'0023	EXTR. NULA
1	10^{-1}	0'0022	$9'78 \cdot 10^{-2}$	2'2 %	0'023	
2	10^{-1}	0'0186	$8'14 \cdot 10^{-2}$	18'6 %	0'23	
3	10^{-1}	0'0694	$3'06 \cdot 10^{-2}$	69'4 %	2'29	
4	10^{-1}	0'0957	$4'3 \cdot 10^{-3}$	95'7 %	22'6	
5	10^{-1}	0'0995	$5 \cdot 10^{-4}$	99'5 %	195	
6	10^{-1}	0'1	0	100 %	819	EXTR. TOTAL
7	10^{-1}	0'1	0	100 %	1270	" "
8	10^{-1}	0'1	0	100 %	1270	" "
9	10^{-1}	0'1	0	100 %	1074	" "
10	10^{-1}	0'0998	$2 \cdot 10^{-4}$	99'8 %	450	
11	10^{-1}	0'0985	$1'5 \cdot 10^{-3}$	98'5 %	66'1	
12	10^{-1}	0'0873	$1'27 \cdot 10^{-2}$	87'3 %	6'97	
13	10^{-1}	0'0408	$5'92 \cdot 10^{-2}$	40'8 %	0'69	
14	10^{-1}	0'00645	$9'355 \cdot 10^{-2}$	6'45 %	0'069	EXTR. NULA

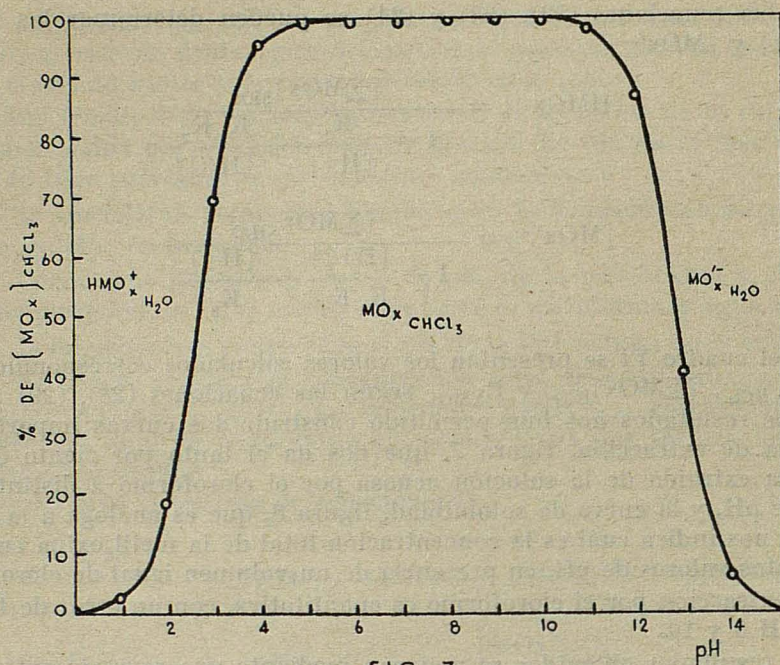


FIG. 7

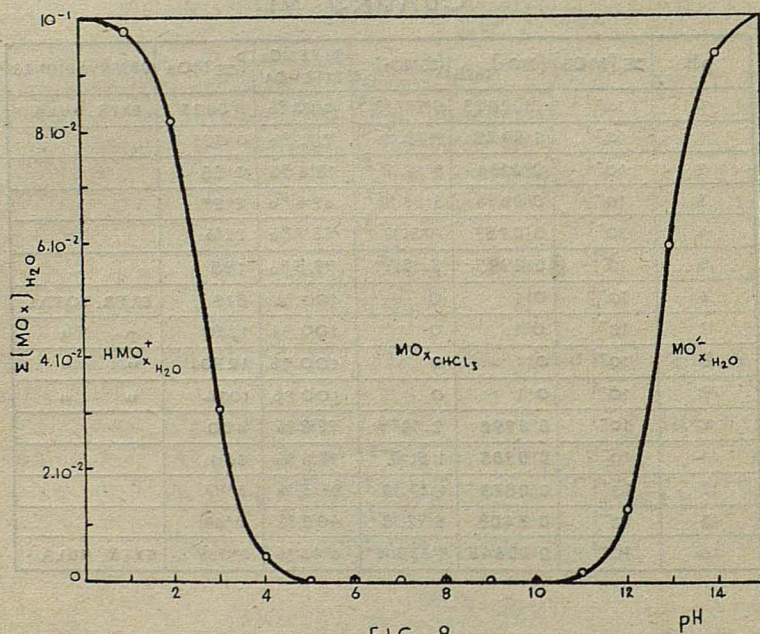


FIG. 8

VI. — COMPORTAMIENTO ANALITICO DE LA METIL₂OXINA CON EL MAGNESIO

ESTUDIO POTENCIOMÉTRICO DE LA PRECIPITACIÓN

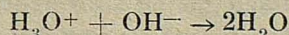
Tomamos 10 ml. de una solución débilmente clorhídrica (0,0550 N.) de cloruro de magnesio 0,1007 M. y le agregamos la cantidad correspondiente de reactivo, 0,3206 gr. (equivalente a 20 ml. de solución 0,1007 M. de metil₂oxina) disueltos en 20 ml. de ácido clorhídrico 0,0898 N., y diluimos con 50 ml. de agua. La temperatura de trabajo era de 20° C. La experiencia se llevó a cabo con agitación mecánica y las adiciones de agente neutralizante, solución de hidróxido sódico 0,0931 N., se hacían, cada diez minutos, de ml. en ml. Las variaciones de pH se midieron con electrodo de vidrio, calibrando previamente el pH metro antes de iniciar las medidas. Los valores obtenidos se resumen en el cuadro VII.

En determinadas zonas, las correspondientes a la aparición de precipitados de metil₂oxina y metil₂oxinato de magnesio (puntos M y N de la figura 9), las lecturas se realizan con mayor lentitud por la inestabilidad del sistema.

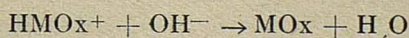
Al final de la experiencia quedó un precipitado amarillo, de aspecto cristalino, y el líquido incoloro.

Interpretación de los resultados obtenidos.— En la gráfica obtenida (figura 9), podemos considerar las siguientes partes:

De A a B se neutraliza la acidez libre en exceso.



De B a C tiene lugar la neutralización del ácido HMOx⁺, apareciendo en el punto M una opalinidad debida a la precipitación de la metil₂oxina formada.



Análogamente a como se hizo en el estudio acidimétrico de la metil₂oxina, conociendo su solubilidad a la temperatura dada, se puede fijar teóricamente el momento en que se empezará a separar metil₂oxina, punto M.

CUADRO VII

mls. NaOH	pH	$\Delta pH / \Delta ml$	$\Delta^2 pH / \Delta ml^2$	ELECTRODO UTILIZADO	mls. NaOH	pH	$\Delta pH / \Delta ml$	$\Delta^2 pH / \Delta ml^2$	ELECTRODO UTILIZADO
0	2'62				28	7'67			
1	2'72				29	7'71			
2	2'87				30	7'73			
3	3'51	0'64	0'21		31	7'75			
4	4'36	0'85	-0'46		33	7'77			
5	4'75	0'39			35	7'80			
6	4'99				37	7'84			
7	5'12				39	7'88			
8	5'21				41	7'95			
9	5'27			BECKMAN	42	8'04			BECKMAN
10	5'30			Nº 1190	43	8'09			Nº 1190-E
11	5'32				44	8'24			ESPECIAL
12	5'33				45	8'55			PARA ALTO
14	5'37				46	9'12	0'57	0'13	pH
16	5'44				47	9'82	0'70	0'04	
18	5'53				48	10'48	0'66		
20	5'65				49	10'83			
21	5'75				50	11			
22	5'86				52	11'32			
23	6'03				54	11'45			
24	6'31				56	11'53			
25	6'71	0'40	0'09		60	11'64			
26	7'20	0'49	-0'19		70	11'89			
27	7'50	0'30			80	12'04			

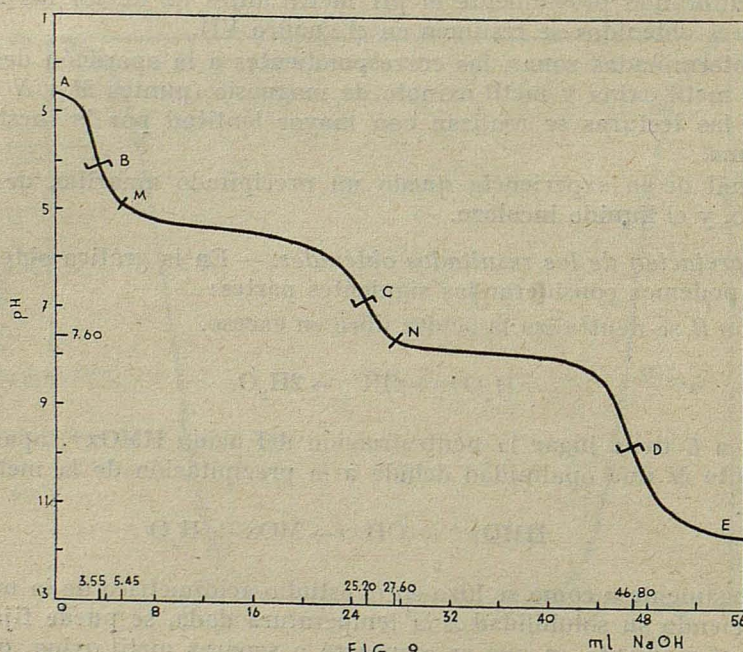


FIG. 9

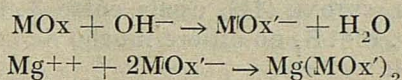
Si representamos por x los ml. de hidróxido sódico 0,0931 N. añadidos desde el principio hasta aparición del precipitado de metil₂oxina, se verifica:

$$\frac{(x - 3,60) 0,0931}{80 + x} = 0,0023 \quad , \quad x = 5,45 \text{ ml.}$$

siendo 3,60, los ml. de hidróxido sódico correspondientes a la neutralización del ácido libre, y 80 ml. el volumen inicial de solución.

El volumen de hidróxido sódico 0,0931 N. consumido en esta parte de la curva (21,6 ml.) corresponde a la neutralización de los 20 ml. de solución 0,1007 M. del ácido HMOx⁺.

De *C* a *D* se produce la neutralización y redisolución de la metil₂oxina y subsiguiente precipitación del metil₂oxinato de magnesio.



en esta rama de la curva se consume un volumen de hidróxido sódico igual al empleado en la neutralización del ácido HMOx⁺, en la rama *BC*.

En dicha zona tiene lugar la transformación del precipitado blanco y esponjoso de metil₂oxina, en amarillo y cristalino de metil₂oxinato de magnesio.

Al llegar a los 28 ml. de hidróxido sódico añadidos, punto *N*, se observa que el líquido se torna opalino debido a la precipitación de metil₂oxinato de magnesio. El pH en este punto coincide prácticamente con el valor de 7,6 dado por PHILLIPS y MERRITT (32) en la precipitación del metil₂oxinato de magnesio y obtenido por determinaciones gravimétricas realizadas en intervalos de 0,2 unidades de pH.

Para el pH 7,6 el volumen de la solución es de 107,60 ml.

De *D* a *E* tiene lugar un aumento gradual de pH debido al exceso de hidróxido sódico que se va añadiendo.

Cálculo del producto de solubilidad del metil₂oxinato de magnesio

pH de precipitación, 7,6

Volumen de la solución, 107,60 ml.

Cantidad total de Mg, 0,001007 at./gr.

Temperatura de trabajo, 20° C.

$$A_{\text{H}^+} = 10^{-7,6}$$

$$[\text{Mg}^{++}] = 10^{-2,03}$$

$$A_{\text{OH}^-} = 10^{-6,54}$$

$$[\text{Na}^+] = 10^{-1,62}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-1,39}$$

De la ecuación (33),

$$p_{\text{H}} = p_{\text{K}_2} + \log \frac{A_{\text{MOx}^-}}{A_{\text{MOx}}} \quad (33)$$

y teniendo en cuenta que $K_2 = 10^{-9.74}$, $A_{H^+} = 10^{-7.6}$ y $[MOx] = 10^{-2.64}$ (solución saturada), podremos calcular $A_{MOx'}$.

Por ser los coeficientes de actividad de las moléculas neutras muy poco diferentes de la unidad, consideramos $A_{MOx} \approx [MOx]$, y, por tanto:

$$A_{MOx'} = 10^{-4.78}$$

Para fijar el valor de $f_{Mg^{++}}$, calcularemos previamente el valor de μ , según (12):

$$\mu = 0,05073 \quad \sqrt{\mu} = 0,225$$

Conocido este valor, determinaremos el coeficiente de actividad, utilizando la expresión citada en la página 128, ligeramente modificada. En efecto, como para la mayoría de los electrolitos, el valor de R_i "diámetro efectivo medio", según GLASSTONE (41), oscila entre $3 \cdot 10^{-8}$ y $4 \cdot 10^{-8}$ cm. y, por consiguiente, $0,33 \cdot 10^8 \cdot R_i$ no difiere mucho de la unidad, emplearemos la fórmula simplificada:

$$\log f_i = \frac{-0,5 \cdot v_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Por tanto:

$$\log f_{Mg^{++}} = -0,37 \quad f_{Mg^{++}} = 10^{-0,37}$$

El producto de solubilidad del metil₂oxinato de magnesio será:

$$P.S._{Mg(MOx)_2} = f_{Mg^{++}} [Mg^{++}] A_{MOx'}^2 = 10^{-0,37} \cdot 10^{-2,63} \cdot 10^{-9,56} = 10^{-11,96}$$

DISTRIBUCIÓN DEL METIL₂OXINATO DE MAGNESIO ENTRE CLOROFORMO Y LA FASE ACUOSA, EN FUNCIÓN DEL PH

Si seguimos la técnica corriente, de extracción del ion magnesio de la fase acuosa por agitación con cloroformo que tiene disuelta la metil₂oxina, observamos que en estas condiciones no hay extracción cualquiera que sea el pH.

Al no llegar de esta manera a un resultado satisfactorio, intentamos operar a la inversa; es decir, formar primero el metil₂oxinato de magnesio y adicionar después el cloroformo. Pesamos de metil₂oxina una cantidad equivalente a 25 ml. de solución 0,1 M. (0,3980 gr.), se vierten en un embudo de separación de unos 100 ml., y adicionamos 5 ml. de solución 0,25 M. de cloruro de magnesio y 20 ml. de solución tampón de ácido bórico. Después de fuerte agitación, se forma un precipitado amarillo de metil₂oxinato de magnesio. Se vierten entonces 25 ml. de cloroformo y se observa que el metil₂oxinato de magnesio formado no se disuelve. Trabajando con concentraciones de ion magnesio y metil₂oxina diez y veinte veces menores, llegamos al mismo resultado.

Sin duda, la explicación de este fenómeno es análoga a la dada por

GENTRY y SHERRINGTON (42) para el caso de los 8-hidroxiquinolatos de magnesio cadmio y cinc, al suponer que estos 8-hidroxiquinolatos anhidros se extraen por el cloroformo, pero si reaccionan con agua dan el dihidrato correspondiente insoluble.

Por todo ello, empleamos una nueva técnica que nos lleva a un resultado positivo. Consiste en preparar una solución clorofórmica de metil₂oxinato de magnesio anhidro y verificar distintas extracciones a partir de volúmenes iguales de esa solución clorofórmica y de soluciones tampón de distintos pH. Como se trabaja con concentraciones de metil₂oxina pequeñas, no es recomendable el método de valoración bromatométrica y se sigue el procedimiento colorimétrico.

Determinación experimental.—A partir de una solución clorhídrica que contiene cantidades estequiométricas de metil₂oxina y cloruro de magnesio, se precipita totalmente el metil₂oxinato de magnesio mediante adición de hidróxido amónico hasta alcanzar un pH entre 9.5 y 10. Se filtra, lavamos con agua amoniaca y se deseca a 130° C.

En un embudo de separación se vierten unos 300 ml. de cloroformo y alrededor de 0,3 gr. de metil₂oxinato de magnesio. Al cabo de cierto tiempo y después de agitar continuamente, se obtiene una solución totalmente transparente de color rojo-vinoso. En distintos embudos de separación se vierten en cada uno 25 ml. de la solución clorofórmica obtenida y 25 ml. de soluciones tampón de distintos pH. Se agitan a mano y se dejan en reposo hasta que los dos estratos quedan transparentes. Las soluciones tampón se prepararon según KORDATZKI (39) y BRITTON (40).

De cada embudo se extraen 10 ml. de la solución acuosa, y en el resto, 15 ml., se mide el pH. De esta manera tenemos porciones de igual volumen, 10 ml., con distinta concentración en metil₂oxina y cuyos pH nos son perfectamente conocidos.

Para determinar la concentración relativa de metil₂oxina de cada extracción se desarrolla el colorante azoico, como ya se indicó en la página 00, y se realizan las correspondientes medidas colorimétricas, admitiendo que a pH = 0, la metil₂oxina se encuentra totalmente en forma iónica en la capa acuosa.

En el caso de que la totalidad de la metil₂oxina se encuentre en la fase acuosa, la cantidad de reactivo existente en los 10 ml. de solución destinados al análisis colorimétrico será de 10 mgr. Desarrollado el color en las distintas fracciones acuosas se hacen las correspondientes diluciones con objeto de que las lecturas queden dentro de la zona útil de la curva de calibrado.

Realizamos estas medidas con un fotocolorímetro de Leitz, modelo "Rouy-Photrometer", empleando filtro núm. 520 m μ .

Curva de calibrado.—Se pesan 0,05 gr. de metil₂oxinato de magnesio, se disuelven en 50 ml. de ácido clorhídrico N., se diluyen a 250 ml. y se toman 20 ml. Desarrollamos el colorante azoico y realizamos las correspondientes lecturas a distintas concentraciones.

Los resultados obtenidos aparecen resumidos en el adjunto cuadro de valores VIII y figura 10.

Los valores obtenidos para la distribución del metil₂oxinato de magnesio entre cloroformo y agua, en función del pH, vienen expresados en el cuadro IX y figura 11.

CUADRO VIII

CONC. DE $Mg(MOx)_2$ EN $\gamma/ml.$	T%	$\alpha \cdot 10$
0'4	87'6	0'57
0'8	79	1'02
2	55'2	2'58
4	32	4'95
8	12'2	9'14
16	3'4	14'68
24	1'8	17'45
32	1'3	18'66
40	0'9	20'46

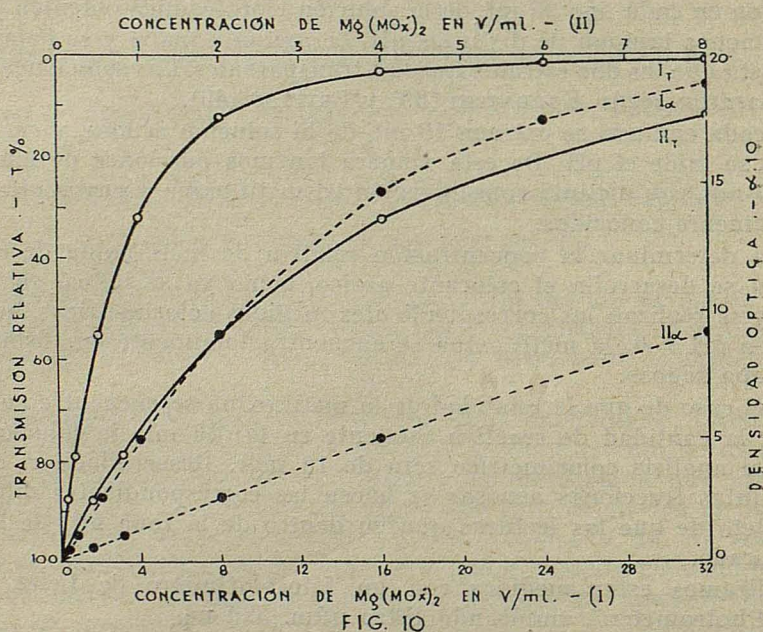


FIG. 10

Del examen de la figura 11 se deduce que para valores de pH comprendidos entre 3,5 y 12, el metil₂oxinato de magnesio queda totalmente extraído en la fase clorofórmica.

CUADRO IX

pH	10 ml. FASE ACUOSA SE DILUYEN A	T %	α 10	CONC. EN $\frac{V}{ml}$	% DE $Mg(MO_4)_2$ EN FASE ACUOSA
0'03	1000	10	10	9'4	100
0'90	1000	11	9'59	8'9	94
2'39	1000	27'5	5'61	4'7	50
2'99	1000	70'5	1'52	1'15	12
3'31	50	76	1'19	0'9	0'5
3'55	50	91	0'41	0'3	0'2
3'98	50	100	0	0	0
12'16	50	100	0	0	0
12'65	100	11'5	9'39	8'5	9
13'08	500	22	6'58	5'7	30

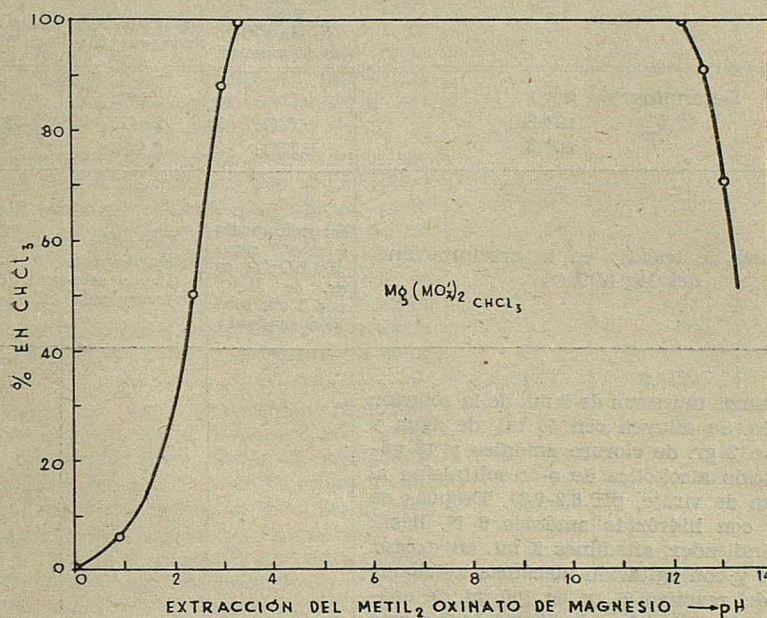


FIG. 11

SOLUBILIDAD DEL METIL₂OXINATO DE MAGNESIO EN CLOROFORMO

Manera de determinarla.—El residuo obtenido por evaporación de 5 ml. de una solución clorofórmica, saturada a 20° C. de metil₂oxinato de magnesio anhidro, se disuelve en ácido clorhídrico, se desarrolla el color, diluye a 5.000 ml. y se mide la transmisión, T %, obteniendo un resultado de 74, que, según la curva de calibrado (figura 10), corresponde a una concentración en metil₂oxinato de magnesio, de 1 γ por mililitro.

De todo ello se deduce que la solubilidad obtenida a 20° C. para el metil₂oxinato de magnesio en cloroformo es del orden de 1 gr. por litro, es decir, $10^{-2.53}$ M. o sea $2,94 \cdot 10^{-3}$ moles por litro.

LA METILOXINA EN LA DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DEL MAGNESIO

Antes de dar por terminado este capítulo consideramos de interés ensayar las condiciones óptimas del método presentado por MERRIT y WALKER (5) para la determinación gravimétrica del magnesio con la metiloxina.

La solución de magnesio empleada en estas experiencias la preparamos disolviendo aproximadamente 21 gr. de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y diluyendo a un litro. El magnesio se determinó al estado de pirofosfato.

Realizamos tres determinaciones, partiendo en cada una de ellas de 20 ml. de la solución preparada, obteniendo los siguientes resultados:

	Peso de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en la muestra	Gramos de Mag- nesio por litro	Valor medio gr. de $\text{Mg}^{++}/\text{l.}$
Determinación n.º 1	0,2243 ₅	2,4498	
" n.º 2	0,2241 ₅	2,4476	2,449
" n.º 3	0,2243 ₅	2,4498	
Condiciones de trabajo en la precipitación del $\text{Mg}(\text{MOx}')_2$	Media de tres determinaciones de Mg^{++} como $\text{Mg}(\text{MOx}')_2$ en gr. de Mg^{++} por 5 ml. solu- ción empleada	Contenido de Magnesio en 5 ml. de solu- ción empleada	Error
1.ª Tomamos muestras de 5 ml. de la solución de magnesio. Se diluyen con 50 ml. de agua y se adicionan 2 gr. de cloruro amónico y 10 gotas de solución alcohólica de o-cresoltaleína al 0,02 % (zona de viraje, pH 8,2-9,8). Después de neutralizar con hidróxido amónico 6 N. hasta viraje del indicador, añadimos 2 ml. en exceso. Lentamente y con agitación mecánica adicionamos 4 ml. del reactivo (5 gr. en 100 ml. de acético 2 N.). Calentamos la solución en bañomaria unos 10-15 minutos y se deja en reposo de 1 a 2 horas. Sobre un precipitado amarillo de buen aspecto aparecen unos grumos de metiloxina conglomerada. Filtramos sobre crisol de placa, lavamos con 50 ml. de agua caliente y desecamos durante unas 2 horas a 130-140° C.	0,0115	0,0122	— 5,7 %
2.ª Repetimos las determinaciones de la experiencia 1, sin más variante que la precipitación y filtración se realizan en baño de hielo fundente. El aspecto del precipitado no es muy cristalino y presenta un color blanco amarillento. El líquido de lavado pasa incoloro. En la desecación hay que insistir bastante hasta lograr constancia de peso	0,0112	0,0122	— 8,2 %

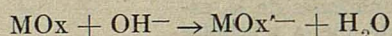
	Peso de Mg ₂ P ₂ O ₇ en la muestra	Gramos de Mag- nesio por litro	Valor medio gr. de Mg ⁺⁺ /l.
Determinación n.º 1	0,2243 ₅	2,4498	
" n.º 2	0,2241 ₅	2,4476	2,449
" n.º 3	0,2243 ₅	2,4498	
Condiciones de trabajo en la precipitación del Mg(MOx) ₂	Media de tres determinaciones de Mg ⁺⁺ como Mg(MOx) ₂ en gr. de Mg ⁺⁺ por 5 ml. solu- ción empleada	Contenido de Magnesio en 5 ml. de solu- ción empleada	Error
3. ^a Esta experiencia la realizamos a un pH más elevado. Después de neutralizar con hidróxi- do amónico 6 N. hasta viraje del indicador, se añade un exceso de 10 ml. La opalinidad de la solución desaparece al calentar en bañomaria de 10-15 minutos. El precipitado presenta aspe- cto cristalino y color amarillo	0,0123	0,0122	+ 0,8 %
4. ^a Repetimos las determinaciones de la ex- periencia 3. ^a sin más variante que la precipita- ción y filtración se realizan en baño de hielo fundente. El precipitado blanco amarillento no presenta un aspecto muy cristalino. Es más co- poso que el de la experiencia 3. ^a El lavado se hizo también con agua fría. En la desecación hay que insistir mucho hasta lograr constancia de peso. Después de desecado presenta un color más amarillo	0,0125	0,0122	+ 2,4 %
5. ^a Verificamos esta experiencia siguiendo las líneas generales de la número 3, con la di- ferencia de que la precipitación la realizamos adicionando el reactivo cuando la solución está a 60-70° C. Observamos que el precipitado pre- senta mejor aspecto que en las experiencias an- teriores. El lavado lo hacemos con agua calien- te. El precipitado una vez desecado se presenta suelto, pulverulento y de color amarillo	0,0122	0,0122	0 %
6. ^a En esta experiencia tomamos 5 ml. de la solución de magnesio, diluimos con 50 ml. de agua, adicionamos 2 gr. de cloruro amónico, 10 gotas de solución alcohólica de o-cresoltaleina y 4 ml. de la solución acética de la metiloxina. Calentamos en baño de agua a 60-70° C. y aña- dimos hidróxido amónico 6 N. hasta viraje del indicador. Prolongamos el caldeo de 10 a 15 mi- nutos, asegurándose de que el pH está por en- cima de 9,8 mediante pequeñas adiciones de hidróxido amónico 6 N. Dejamos sedimentar el precipitado de 1 a 2 horas, filtramos, lavamos con 50 ml. de agua caliente y desecamos a 130-140° C. El precipitado, una vez desecado, se presenta pulverulento y de color amarillo ...	0,0122	0,0122	0 %

Contribuye eficazmente a la interpretación de estos resultados, la curva potenciométrica obtenida al precipitar el metil₂oxinato de magnesio, empleando como agente precipitante una solución valorada de hidróxido sódico (figura 9).

En ella se pone de manifiesto cómo al aumentar el pH, precipita primero la metil₂oxina, y después, cómo tiene lugar la redisolución de la metil₂oxina y la precipitación total del metil₂oxinato de magnesio, para un intervalo de pH 7,6-9,5 aproximadamente.

Se observa que en aquellas experiencias que se llevan a cabo añadiendo 2 gr. de cloruro amónico y 2 ml. de hidróxido sódico 6 N., después del viraje del indicador, el pH es de 9,3, y como al añadir la solución ácida de metil₂oxina el pH disminuye, resulta que no es lo suficientemente elevado para que la precipitación del metil₂oxinato de magnesio sea total, y se obtienen, por ello, resultados aproximados por defecto. (Experiencias 1 y 2).

Se ha de tener presente, además, que la conversión de la metil₂oxina en ion metil₂oxinato lleva consigo un consumo de iones oxhidrilo con la consiguiente disminución del pH.



Al influir el pH en la integridad de la precipitación, lo hace también en la mayor o menor solubilidad del exceso de metil₂oxina; si el pH es bajo (Experiencia 1), una mayor parte de este exceso se encuentra precipitado, y al calentar a 60-70° C se conglera en el fondo formando unos gránulos que impurifican el metil₂oxinato de magnesio y que es preciso eliminarlos en la desecación, por volatilización.

Por ello, si bien la temperatura, al aumentar la velocidad de reacción, favorece estas transformaciones, debe procurarse calentar cuando toda la metil₂oxina en exceso se encuentre al estado de ion MOx', es decir, a pH lo más alto posible sin rebasar el de precipitación del hidróxido de magnesio.

El trabajar en frío (Experiencias 2 y 4) solo produce perturbaciones y determinaciones erróneas.

Las experiencias 5 y 6 ponen de manifiesto que se llega a resultados satisfactorios bien adicionando la solución acética de metil₂oxina a la solución amoniacal de magnesio o bien añadiendo la solución de metil₂oxina a la solución ácida de magnesio y alcalinizando luego con hidróxido amónico 6 N. hasta viraje del indicador.

Cualquiera que sea el orden de adición, siempre se ha de verificar que:



Y esta transformación se favorece aumentando la concentración en iones oxhidrilo y trabajando a temperatura adecuada para aumentar la velocidad de reacción.

De las experiencias realizadas se infiere que un procedimiento muy recomendable para determinar magnesio en ausencia de iones que puedan interferir, es el siguiente:

Sobre un volumen de unos 100 ml. de la solución a valorar, añadimos 2 gr. de cloruro amónico, 10 gotas de solución alcohólica de o-cresolftaleína al 0,02 %, hidróxido amónico 6 N. hasta viraje del indicador y 10 ml. más en exceso. Calentamos la solución a unos 60-70° C en baño de maría y adicionamos lentamente y agitando 0,3 ml. del reactivo (5 gr. de metil₂-oxina en 100 ml. de ácido acético 2 N.) por cada mgr. de magnesio. Mantenemos en todo momento el indicador virado a la zona alcalina, adicionando, si es preciso, solución de hidróxido amónico 6 N. Se mantiene en digestión 10 minutos. Se deja reposar 1-2 horas y se filtra por crisol de placa. Se lava con unos 50 ml. de agua caliente. Se deseca a 130-140° C hasta pesada constante. El factor de conversión es 0,07139.

VII. — COMPORTAMIENTO DE LA METIL₂OXINA CON ALGUNOS DE LOS METALES MAS FRECUENTES QUE PUEDEN INTERFERIR EN LA DETERMINACION DEL MAGNESIO

MERRIT y WALKER (5), mediante ensayos cualitativos, señalan que varios iones pueden precipitar con este reactivo en soluciones acéticas tamponadas y amoniacaes, interfiriendo, por tanto, las determinaciones cuantitativas de magnesio cuando dichos iones existen en el problema. De todos éstos tenían especial interés para nosotros la interferencia del cobre por acompañar frecuentemente al magnesio en el análisis de ciertas fundiciones.

En consecuencia, nos decidimos a hacer el estudio en el metil₂oxinato de cobre, de su volumetría potenciométrica de precipitación y de la extracción por el cloroformo en función del pH, para ver de encontrar una técnica que nos permitiera separar y determinar cobre y magnesio.

Este estudio lo extendimos a otros cationes frecuentes que también pueden interferir al magnesio.

Las medidas colorimétricas que aparecen en este capítulo han sido realizadas con un fotolorimétrico "Eteo", utilizando filtro azul y alimentando el foco luminoso con una batería de 6 voltios.

PROPIEDADES DEL METIL OXINATO₂ DE COBRE

VOLUMETRÍA POTENCIOMÉTRICA DE PRECIPITACIÓN

La experiencia se lleva a cabo con 2,014 mMoles de metil₂oxina (0,3206 gramos), disueltos en 25 ml. de ácido clorhídrico 0,1066 N. Se diluye la solución con 50 ml. de agua y se vierten 10 ml. de solución 0,1007 M. de sulfato de cobre. Como agente de neutralización se emplea solución 0,0994 N. de hidróxido sódico. La experiencia se realiza con agitación mecánica y a una temperatura de 20° C.

Las variaciones de pH se miden con el pH metro Beckman, y como electrodo indicador, el de vidrio.

Al empezar, la solución totalmente transparente, presenta un color amarillo verdoso; a medida que la neutralización transcurre, se observa

la aparición de un precipitado fino de color pardo rojizo, de aspecto cristalino y fácilmente filtrable.

El precipitado, lavado y desecado a 110° C, presenta un color verde oscuro.

Los valores obtenidos se resumen en el cuadro X y figura 12.

CUADRO X

ml. NaOH	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta ml}$	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta ml^2}$	ml. NaOH	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta ml}$	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta ml^2}$
0	2'21			25	2'76		
1	2'28			27	2'79		
2	2'36			29	2'82		
3	2'44			31	2'86		
4	2'52			33	2'90		
5	2'60			35	2'94		
6	2'62			37	3'01		
7	2'63			39	3'08		
8	2'64			41	3'18		
9	2'64			43	3'34		
10	2'64			44	3'43		
11	2'65			45	3'59		
12	2'65			46	3'92	0'33	5'6
13	2'65			47	9'85	5'93	-5'35
15	2'65			48	10'43	0'58	
17	2'66			49	10'53		
19	2'68			50	10'60		
21	2'71			55	10'70		
23	2'73			60	10'73		

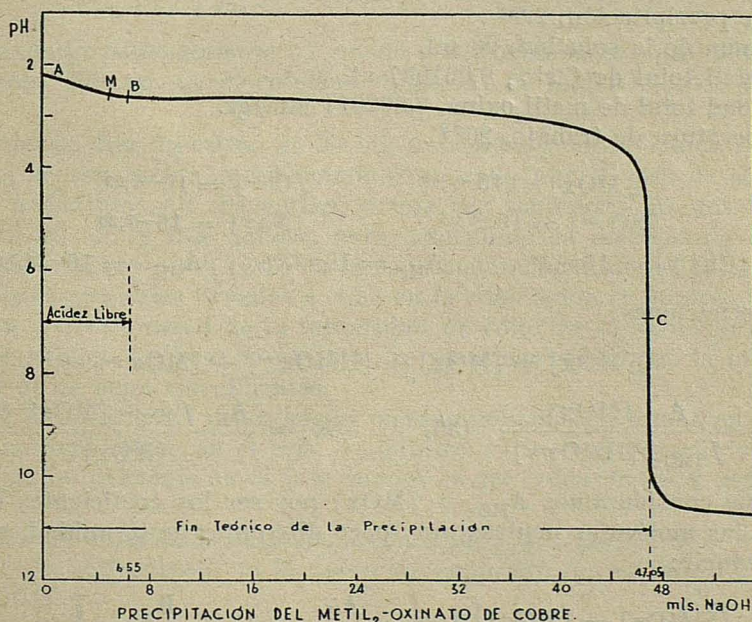
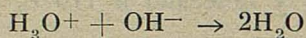


FIG. 12

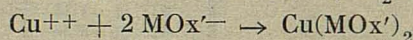
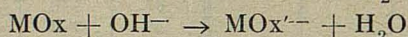
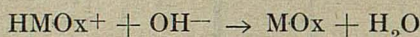
Interpretación de los resultados obtenidos. — De A a B tiene lugar la neutralización del ácido libre.



En M (pH 2,6 y volumen de hidróxido sódico añadido 5 ml.) aparece una turbidez persistente. El pH de aparición de precipitado y el volumen de la solución en ese momento, nos permiten calcular el producto de solubilidad del metil₂oxinato de cobre.

De B a C tiene lugar la neutralización del ácido HMOx^+ y precipitación simultánea del cobre en su totalidad al estado de metil₂oxinato de cobre.

Las siguientes fórmulas representan los procesos que se verifican en esta zona de neutralización.



Se observa que en el sitio de caída de la gota de hidróxido sódico se separa un precipitado pardoamarillo que posteriormente se transforma en rojizo.

A partir del punto C, el pH aumenta gradualmente por adición progresiva de la solución de hidróxido sódico.

Cálculo del Producto de Solubilidad del metil₂oxinato de cobre.

pH de precipitación, 2,60

Volumen de la solución, 90 ml.

Cantidad total de Cu^{++} , 0,001007 at./gr.

Cantidad total de metil₂oxina, 0,002014 mol/gr.

Temperatura de trabajo, 20° C.

$$[\Sigma \text{MOx}] = 10^{-1,65}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-1,53}$$

$$[\text{SO}_4^{=}] = 10^{-1,95}$$

$$[\text{Na}^+] = 10^{-2,26}$$

$$[\text{Cu}^{++}] = 10^{-1,95}$$

$$A_{\text{H}^+} = 10^{-2,60}$$

$$A_{\text{OH}^-} = 10^{-11,54}$$

Las ecuaciones:

$$[\Sigma \text{MOx}] = [\text{MOx}] + [\text{HMOx}^+] + [\text{MOx}'^-] \quad (35)$$

$$K_1 = \frac{A_{\text{H}^+} [\text{MOx}]}{f_{\text{HMOx}^+} [\text{HMOx}^+]} \quad (36)$$

$$K_2 = \frac{A_{\text{H}^+} f_{\text{MOx}'^-} [\text{MOx}'^-]}{[\text{MOx}]} \quad (37)$$

en las que consideramos $A_{\text{MOx}} \simeq [\text{MOx}]$ por ser los coeficientes de actividad de las moléculas neutras muy poco diferentes de la unidad, nos permiten deducir:

$$[\Sigma \text{MOx}] = [\text{MOx}] \left[1 + \frac{A_{\text{H}^+}}{K_1 f_{\text{HMOx}^+}} + \frac{K_2}{A_{\text{H}^+} f_{\text{MOx}'^-}} \right] \quad (38)$$

Los coeficientes de actividad de los iones HMOx^+ y MOx'^- que son iguales, y el del ion cobre se puede hallar aplicando la fórmula (12).

Admitimos que para el pH en que nos encontramos $[\text{HMOx}^+] \simeq [\sum \text{MOx}] = 10^{-1,65}$ y no hacemos intervenir $[\text{MOx}'^-]$ porque en estas condiciones es muy pequeña. De donde:

$$\begin{aligned} \mu &= 0,07481 & \sqrt{\mu} &= 0,273 \\ \log f_{\text{MOx}'^-} &= -0,11 & \log f_{\text{Cu}^{++}} &= -0,43 \end{aligned}$$

Despejando en (38) $[\text{MOx}]$ y sustituyendo por sus correspondientes valores, nos queda: $[\text{MOx}] = 10^{-4,90}$.

De (37) se deduce que

$$[\text{MOx}'^-] = 10^{-11,93}$$

Por tanto, como:

$$\text{P. S.}_{\text{Cu}(\text{MOx})_2} = [\text{Cu}^{++}] [\text{MOx}'^-]^2 f_{\text{Cu}^{++}} f_{\text{MOx}'^-}^2 = 10^{-26,46}$$

El producto de solubilidad así determinado es aproximado, pues la observación visual del principio de la precipitación es siempre imperfecta. Se ve que el metil₂oxinato de cobre es mucho más insoluble que el de magnesio.

DISTRIBUCIÓN DEL METIL₂OXINATO DE COBRE ENTRE EL CLOROFORMO Y LA FASE ACUOSA EN FUNCIÓN DEL pH

Se pesa aproximadamente 0,1 gr. de metil₂oxinato de cobre y se disuelve en unos 250 ml. de cloroformo, tomando la solución color rojo amarino.

Se colocan diez muestras de 25 ml. de solución clorofórmica en sendos embudos de separación, y adicionamos en cada uno 25 ml. de soluciones tampón a distintos pH. Se agitan, y una vez separadas las dos fases, se toman 10 ml. de la fase acuosa, para determinar la metil₂oxina existente por colorimetría, y en el resto de la capa acuosa medimos el pH.

En las experiencias llevadas a cabo en la zona ácida se observa una desaparición o disminución de la intensidad de color en la solución clorofórmica. En cambio, en la zona alcalina, se mantiene invariable la intensidad de color de la capa clorofórmica.

En el desarrollo del color, según método indicado en la página 00, debe tenerse en cuenta que en el caso de mínima extracción por el cloroformo, la metil₂oxina existente en la fase acuosa es del orden de los 4 mgr. en los 10 ml.

Hechas las diluciones correspondientes para que las lecturas caigan en la zona más conveniente de la curva de calibrado, procedemos a realizar las medidas.

Curva de calibrado.—Previamente establecemos la curva de calibrado

a partir de una solución conocida de metil₂oxinato de cobre, trabajando en condiciones análogas a las indicadas.

Las soluciones patrones se prepararon de la misma forma que en el caso del magnesio.

Los resultados obtenidos aparecen en el cuadro XI y figura 13.

CUADRO XI

CONCENTRACION DE $\text{Cu}(\text{MOX})_2$ V/ml	$\tau\%$	$\alpha \cdot 10$
0'4	94'8	0'23
0'8	90'5	0'43
2	78'5	1'05
4	65'2	1'86
8	52'5	2'80
16	44'5	3'52
24	41'5	3'82
32	39'2	4'07
40	38'5	4'15

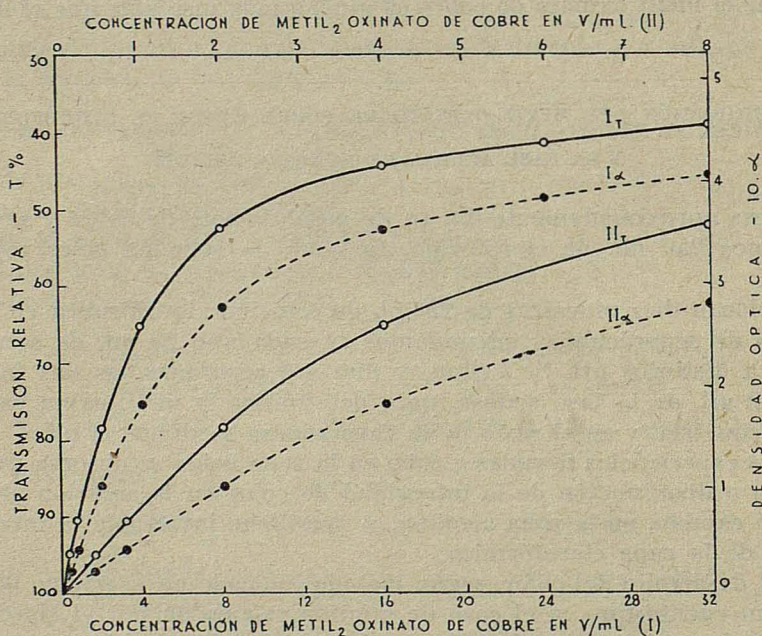


FIG. 13

Los valores obtenidos para la distribución del metil₂oxinato de cobre entre cloroformo y agua en función del pH, vienen expresados en el cuadro XII y figura 14.

Se observa cómo en la zona alcalina el metil₂oxinato de cobre perma-

nece en su totalidad disuelto en el cloroformo. MOELLER (29) señala, para el caso de la oxina, un intervalo muy amplio de pH para la extracción cuantitativa de su complejo de cobre por una solución clorofórmica y cualitativamente observa cómo dicho reactivo separa el cobre de sus soluciones amoniacaes debido a la gran estabilidad del complejo resultante.

CUADRO XII

pH FASE ACUOSA	10 mls. FASE ACUOSA DILUIDOS a	T %	$\alpha \cdot 10$	CONC. DE $\text{Cu}(\text{MO}_2)_2$ EN Y/ml.	% DE $\text{Cu}(\text{MO}_2)_2$ EN FASE ACUOSA
0'02	500 mls	52'8	2'77	7'9	100
0'86	500 "	53	2'76	7'8	99
2'07	500 "	58'4	2'33	5'5	70
2'55	500 "	66'2	1'79	3'8	48
3'05	500 "	81'5	0'89	1'7	21
3'38	100 "	65'4	1'84	3'9	10
3'88	100 "	86'4	0'63	1'2	3
11'49	100 "	100	0	0	0
11'63	100 "	100	0	0	0
12'11	100 "	100	0	0	0

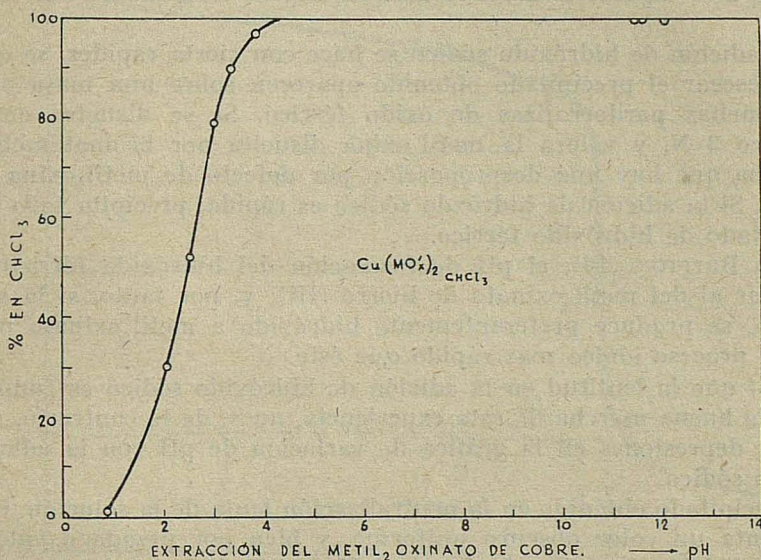


FIG. 14

SOLUBILIDAD DEL METIL₂OXINATO DE COBRE EN CLOROFORMO.—La solubilidad del metil₂oxinato de cobre la determinamos tomando dos porciones de 5 ml. de solución clorofórmica saturada en metil₂oxinato de cobre a 20° C y eliminando el disolvente. Por diferencia de pesadas obtenemos los resultados:

- 1) 0,2528 gr./5 ml. 2) 0,2516 gr./5 ml.

Siendo el peso molecular del metil₂oxinato de cobre 379,93, encontramos para la solubilidad del metil₂oxinato de cobre en cloroformo a 20° C., de acuerdo con estos resultados, el valor medio de 0,132 M. = $10^{-0,88}$ M.

PROPIEDADES DEL METIL₂OXINATO FÉRRICO

VOLUMETRÍA POTENCIOMÉTRICA DE PRECIPITACIÓN

Se utilizan en esta experiencia 0,2522 gr. de metil₂oxina (equivalentes a 15 ml. de solución 0,1057 M.) disueltos en 10 ml. de ácido clorhídrico 0,1066 N. Se adicionan 5 ml. de solución de sulfato férrico (0,1057 M. en hierro y 0,1560 N. en iones hidrógeno) y 70 ml. de agua. Como agente de neutralización se emplea solución de hidróxido sódico 0,1088 N. Las medidas de pH se hacen con el mismo aparato y electrodos que las anteriores. La experiencia se realiza con agitación mecánica y la temperatura de trabajo es de 20° C.

Después de adicionar 7 ml. de hidróxido sódico y para un pH de la solución de 2,84, aparecen unas escamillas negras flotando en un solución oscura.

Si la adición de hidróxido sódico se hace con cierta rapidez, se observa que al desecar el precipitado obtenido aparecen sobre una masa oscura unas manchas pardorrojizas de óxido férrico. Si se disuelve en ácido clorhídrico 3 N. y valora la metil₂oxina disuelta por bromatometría, se comprueba que hay una desproporción por defecto de metil₂oxina frente al hierro. Si la adición de hidróxido sódico es rápida, precipita todo el hierro al estado de hidróxido férrico.

Según BRITTON (40), el pH de formación del hidróxido férrico es de 2-3 similar al del metil₂oxinato de hierro (III), y, por tanto, si la adición es rápida, se produce preferentemente hidróxido a metil₂oxinato por ser aquél un proceso iónico más rápido que éste.

De ahí que la lentitud en la adición de hidróxido sódico es fundamental para la buena marcha de esta experiencia, pues, de lo contrario, surgen pequeñas depresiones en la gráfica de variación de pH con la adición de hidróxido sódico.

El precipitado obtenido en la neutralización lenta de la solución, desecado presenta un color oscuro uniforme, y bien por pesada o valoración bromatométrica responde a la composición de $\text{Fe}(\text{MOx})_3$.

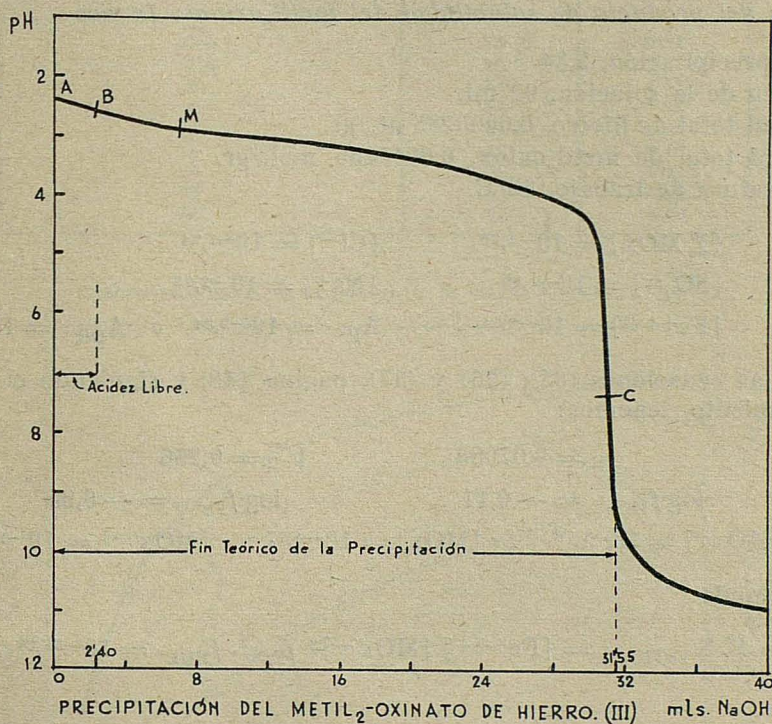
En este caso del hierro (III), por coincidir prácticamente los pH de precipitación del hidróxido y metil₂oxinato, el equilibrio se alcanza con gran lentitud y esta particularidad debe tenerse muy en cuenta para que las lecturas de pH no resulten ilusorias.

Por esta razón, la curva de valoración potenciométrica la obtuvimos por puntos aislados. Después de cada adición y con agitación constante, esperamos el tiempo necesario para la total estabilización del sistema.

Los valores obtenidos se expresan en el cuadro XIII y figura 15.

CUADRO XIII

ml. NaOH	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta ml}$	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta ml^2}$	ml. NaOH	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta ml}$	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta ml^2}$
0	2'36			14	3'05		
1	2'42			18	3'21		
2	2'50			22	3'44		
3	2'59			25	3'68		
4	2'68			27	3'87		
5	2'75			29	4'12		
6	2'81			30	4'41		
7	2'84			31	6'25	1'84	1'57
8	2'88			32	9'66	3'41	-2'94
9	2'91			33	10'13	0'47	
10	2'93			34	10'38		
11	2'95			35	10'51		
12	2'97			37	10'70		
13	3'02			40	10'87		



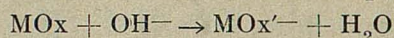
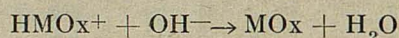
Interpretación de los resultados obtenidos. — De A a B se neutraliza el ácido libre



En M tiene lugar la aparición de ligerísimas escamas que flotan en la

superficie. En ese momento el volumen de la solución es de 92 ml. y el pH 2,84. Con estos datos y las constantes de ionización K_1 y K_2 del ácido HMOx^+ , estamos en condiciones de determinar el producto de solubilidad del metil₂oxinato férrico.

De *B* a *C* se produce la neutralización de los ácidos HMOx^+ y MOx y la consiguiente precipitación del metil₂oxinato férrico. Las ecuaciones representativas de los procesos que tienen lugar en esta zona, son:



De *C* a *D* aumenta gradualmente el pH por adición continuada de hidróxido sódico.

Cálculo del producto de solubilidad del metil₂oxinato férrico

pH de precipitación, 2,84

Volumen de la solución, 92 ml.

Cantidad total de hierro, 0,0005285 at./gr.

Cantidad total de metil₂oxina, 0,0015855 mol./gr.

Temperatura de trabajo, 20° C.

$$[\Sigma \text{MOx}] = 10^{-1,76}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-1,94}$$

$$[\text{SO}_4^{=}] = 10^{-1,89}$$

$$[\text{Na}^+] = 10^{-2,08}$$

$$[\text{Fe}^{+++}] = 10^{-2,24}$$

$$A_{\text{H}^+} = 10^{-2,84} \quad \text{,,} \quad A_{\text{OH}^-} = 10^{-11,30}$$

De las ecuaciones (35), (36) y (37), página 148, y siguiendo el mismo razonamiento, tenemos:

$$\mu = 0,07083$$

$$\sqrt{\mu} = 0,266$$

$$\log f_{\text{MOx}'^-} = -0,11$$

$$\log f_{\text{Fe}^{+++}} = -0,95$$

$$[\text{HMOx}^+] = 10^{-1,76}$$

$$[\text{MOx}] = 10^{-4,77}$$

$$[\text{MOx}'^-] = 10^{-11,56}$$

De donde:

$$\text{P. S.}_{\text{Fe}(\text{MOx}')_3} = [\text{Fe}^{+++}] [\text{MOx}'^-]^3 f_{\text{Fe}^{+++}} f_{\text{MOx}'^-}^3 = 10^{-38,20}$$

DISTRIBUCIÓN DEL METIL₂OXINATO FÉRRICO ENTRE EL CLOROFORMO Y LA FASE ACUOSA EN FUNCION DEL pH

Esta experiencia la llevamos a cabo siguiendo un procedimiento análogo al indicado para el caso del cobre (página 149).

La colorimetría la realizamos según normas expuestas en la página 149 para la determinación colorimétrica de la metil₂oxina.

En la curva de calibrado se observa que la zona óptima para las medidas —por desviarse menos de la ley de Beer-Lambert—, es la comprendida entre 0 y 8 γ /ml. de metil₂oxinato férrico. Por ello, las medidas deberán realizarse en esa zona, sin más que modificar adecuadamente el factor diluición. En las variaciones de volumen debe procurarse que el pH no sea inferior a 12, pues de lo contrario, se observa una disminución en la intensidad de color.

El metil₂oxinato férrico es bastante soluble en cloroformo y la solución resultante presenta color negro.

Los valores obtenidos para la curva de calibrado aparecen en el cuadro XIV y figura 16, y los obtenidos para la distribución del metil₂oxinato

CUADRO XIV

CONCENTRACIÓN DE $\text{Fe}(\text{MOx})_3$ EN γ /ml.	T %	$\alpha \cdot 10$
0.4	95	0.22
0.8	90	0.46
2	77.4	1.11
4	64	1.94
8	50.8	2.94
16	42.4	3.73
24	39	4.09
32	37	4.32
40	35.4	4.51

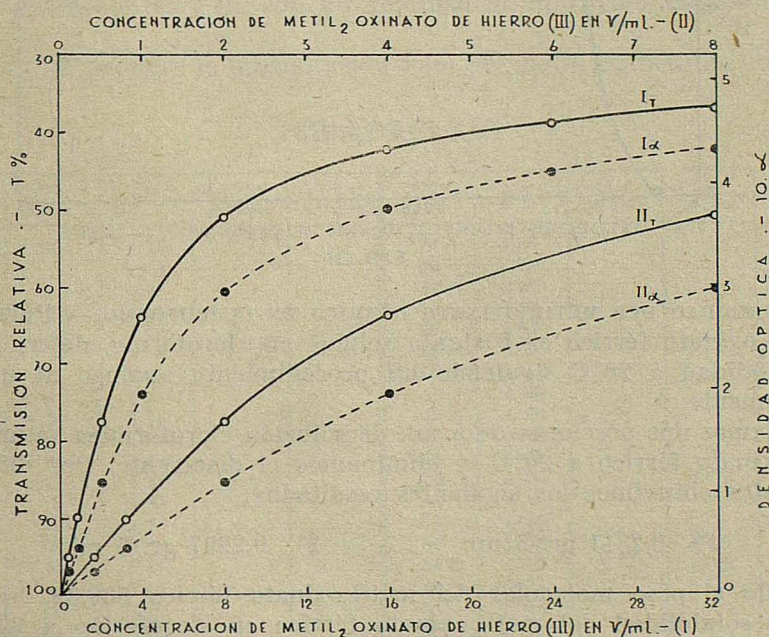


FIG. 16

férrico entre el cloroformo y agua en función del pH, en el cuadro XV y figura 17.

CUADRO XV

pH	10 mL. FASE ACUOSA SE DILUYEN A	T%	$\alpha \cdot 10$	CONC. EN γ/ml	% DE $\text{Fe}(\text{MO}_2)_3$ EN FASE ACUOSA
0'02	500	51'8	2'86	7'55	100
0'86	500	52	2'84	7'50	99
2'05	500	57'5	2'40	5'50	73
2'95	500	80'8	0'93	1'70	23
3'37	100	65'5	1'84	3'75	10
3'90	100	87	0'60	1'10	3
4'33	100	94'5	0'25	0'50	1
4'87	100	100	0	0	0
11'63	100	61'5	2'11	4'50	12
12	500	73	1'37	2'60	34

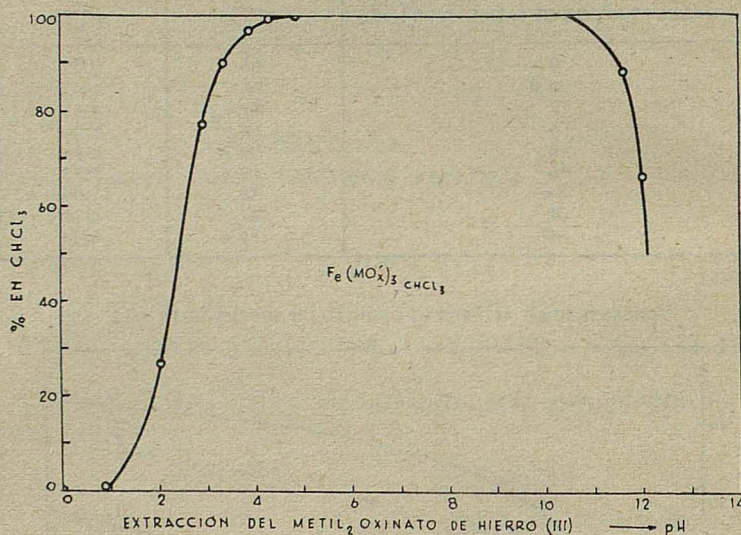


FIG. 17

SOLUBILIDAD DEL METIL₂OXINATO FÉRRICO EN CLOROFORMO. — Puesto que el metil₂oxinato férrico es bastante soluble en cloroformo, determinamos su solubilidad a 20°C siguiendo un procedimiento análogo al utilizado anteriormente.

Tomamos dos porciones de 5 ml. de solución clorofórmica saturada en metil₂oxinato férrico a 20°C, y eliminamos el disolvente. Por diferencia de pesadas obtuvimos los siguientes resultados:

1) 0,2311 gr./5 ml.

2) 0,2297 gr./5 ml.

Siendo el peso molecular del metil₂oxinato férrico 530,32, hallamos para la solubilidad del metil₂oxinato férrico en cloroformo a 20°C, de acuerdo con los resultados citados, el valor medio de 0,086 M. = $10^{-1,07}$ M.

PROPIEDADES DEL METIL₂OXINATO DE CINC

VOLUMETRÍA POTENCIOMÉTRICA DE PRECIPITACIÓN

Pesamos 0,3369 gr. de metil₂oxina (correspondientes a 20 ml. de solución 0,1058 M.) y los disolvemos en 25 ml. de ácido clorhídrico 0,1066 N. Añadimos 50 ml. de agua y 10 ml. de solución 0,1058 M. de sulfato de cinc. Empleamos como agente de neutralización solución 0,0994 N. de hidróxido sódico y las adiciones se hacen de ml. en ml. y cada 10 minutos.

Se trabaja a 20° C y con agitación mecánica.

Al adicionar 6 ml. de hidróxido sódico, para un pH de 3,40, se observa una ligera opalinidad que persiste al verificarse la adición siguiente.

El precipitado obtenido es coposo y de color amarillo claro.

Los valores obtenidos van indicados en el cuadro XVI y figura 18.

Interpretación de los resultados obtenidos. — En la gráfica núm. 18 podemos distinguir las siguientes partes.

De A a B se neutraliza la acidez libre



En M, empieza la precipitación del metil₂oxinato de cinc que se inicia con una opalescencia persistente que enturbia la solución. El pH de precipitación observado es 3,40, con un volumen de hidróxido sódico añadido de 6 ml.

De B a C se produce la precipitación total del metil₂ oxinato de cinc.

CUADRO XVI

ml. NaOH	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \text{ml}}$	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta \text{ml}^2}$	ml. NaOH	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \text{ml}}$	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta \text{ml}^2}$
0	2'37			28	3'73		
1	2'44			30	3'76		
2	2'55			32	3'80		
3	2'69			34	3'84		
4	2'92	0'23	0'03	36	3'87		
5	3'18	0'26	0'04	38	3'94		
6	3'40	0'22		40	4'01		
7	3'51			41	4'06		
8	3'56			42	4'10		
9	3'56			43	4'16		
10	3'56			44	4'21		
11	3'56			45	4'30		
12	3'56			46	4'41		
14	3'59			47	4'60		
16	3'60			48	5'05	0'45	7'85
18	3'61			48'5	9'20	8'30	-6'18
20	3'63			49	10'26	2'12	
22	3'66			50	10'42		
24	3'68			55	10'53		
26	3'70			60	10'55		

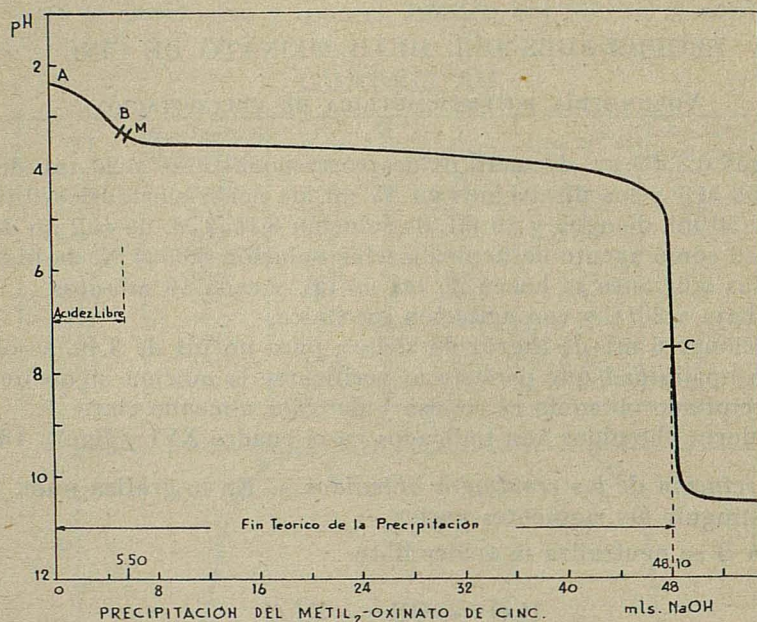
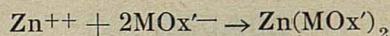
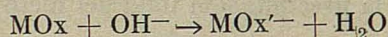
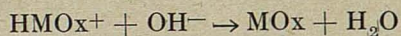


FIG. 18

Las reacciones representativas del proceso, son:



De C a D aumento gradual del pH debido al exceso de hidróxido sódico que se va adicionando.

Cálculo del producto de solubilidad del metil₂oxinato de cinc.

pH de precipitación, 3,40

Volumen de la solución, 91 ml.

Cantidad total del ion cinc, 0,001058 at./gr.

Cantidad total de metil₂oxina, 0,002116 mol./gr.

Temperatura de trabajo, 20° C.

$$[\Sigma \text{MOx}] = 10^{-1,63}$$

$$[\text{SO}_4^{--}] = 10^{-1,94}$$

$$[\text{Zn}^{++}] = 10^{-1,94}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-1,53}$$

$$[\text{Na}^+] = 10^{-2,18}$$

$$A_{\text{H}^+} = 10^{-3,40}$$

$$A_{\text{OH}^-} = 10^{-10,74}$$

Mediante las ecuaciones (35), (36) y (37), página 148, y siguiendo un razonamiento análogo, tenemos:

$$\begin{aligned}\mu &= 0,07604 & \sqrt{\mu} &= 0,276 \\ \log f_{\text{MOx}^-} &= -0,11 & \log f_{\text{Zn}^{++}} &= -0,43 \\ [\text{HMOx}^+] &= 10^{-1,63} & [\text{MOx}] &= 10^{-3,97} & [\text{MOx}'] &= 10^{-10,31}\end{aligned}$$

De donde:

$$\text{P. S.}_{\text{Zn}(\text{MOx}')_2} = [\text{Zn}^{++}] [\text{MOx}']^2 f_{\text{Zn}^{++}} f_{\text{MOx}'}^2 = 10^{-23,21}$$

DISTRIBUCIÓN DEL METIL₂OXINATO DE CINC ENTRE CLOROFORMO Y LA FASE ACUOSA EN FUNCIÓN DEL pH

Con metil₂oxinato de cinc anhidro (desechado a 130-140° C) preparamos una solución clorofórmica aproximadamente saturada. Se observa que es poco soluble en cloroformo y que la solución aparece ligeramente coloreada de amarillo.

La manera de llevar a cabo esta experiencia y la obtención de la curva de calibrado, es análoga a la indicada por el caso del metil₂oxinato de cobre.

Curva de calibrado, cuadro XVII y figura 19, y curva de distribución del metil₂oxinato de cinc entre cloroformo y agua en función del pH, cuadro XVIII y figura 20.

Solubilidad del metil₂oxinato de cinc en cloroformo. — Precipitamos el metil₂oxinato de cinc, lo filtramos y desecamos a 130-140° C. Con dicho metil₂oxinato anhidro preparamos una solución clorofórmica saturada a 20° C. Se toman 5 ml. de esa solución, se elimina el disolvente y sobre el residuo determinamos la metil₂oxina existente por colorimetría.

Desarrollado el color, se diluye a un volumen de 250 ml. y verificada la lectura encontramos:

Transmisión relativa (T %), 81,9

Densidad óptica ($\alpha \cdot 10$), 0,87

Según la curva de calibrado, la concentración correspondiente a los resultados obtenidos es de 1,65 γ /ml., y teniendo en cuenta las condiciones enunciadas, hallamos para la solubilidad del metil₂oxinato de cinc en cloroformo a 20° C el valor de 82,5 mgr./litro.

Siendo el peso molecular del metil₂oxinato de cinc 381,524, la solubilidad es $2,16 \cdot 10^{-4}$ M. = $10^{-3,67}$ M.

CUADRO XVII

CONCENTRACION DE $Zn(MO_4)_2$ EN $\gamma/ml.$	T %	$\alpha \cdot 10$
0'4	96	0'18
0'8	90'8	0'42
2	78'8	1'03
4	65'5	1'84
8	51'9	2'85
16	43'4	3'63
24	40'4	3'94
32	38'6	4'13
40	37'5	4'26

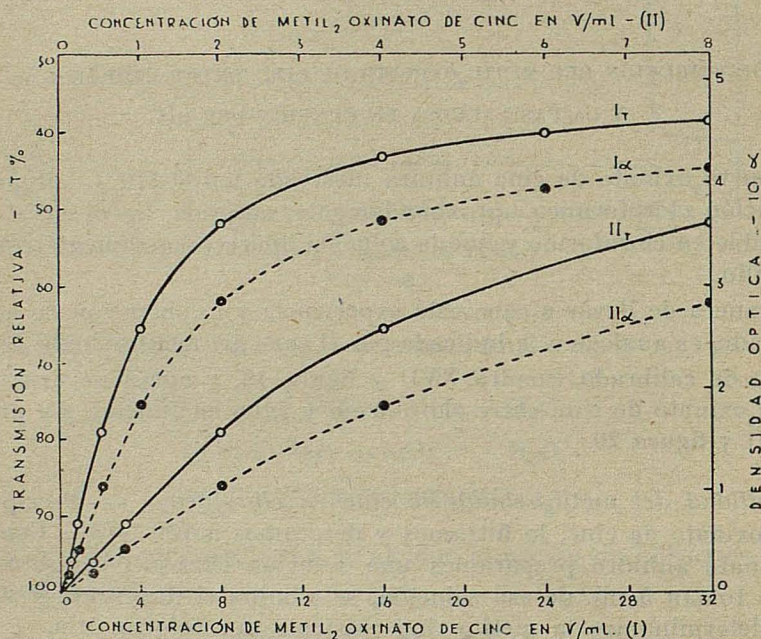


FIG. 19

CUADRO XVIII

pH	10ml. FASE ACUOSA SE DILUYEN A	T %	$\alpha \cdot 10$	CONC. EN $\gamma/ml.$	% DE $Zn(MO_4)_2$ EN FASE ACUOSA
0'05	100	52'5	2'80	7'7	100
0'89	100	52'8	2'77	7'65	99'5
2'02	100	55'6	2'55	6'6	86
2'51	100	62'6	2'03	4'6	60
3'02	100	78'7	1'04	2	26
3'41	100	88'5	0'53	1	14
11'44	100	100	0	0	0
12'23	100	95'5	0'20	0'45	6
12'72	100	87	0'60	1'15	15
13'14	100	72'5	1'40	2'90	38

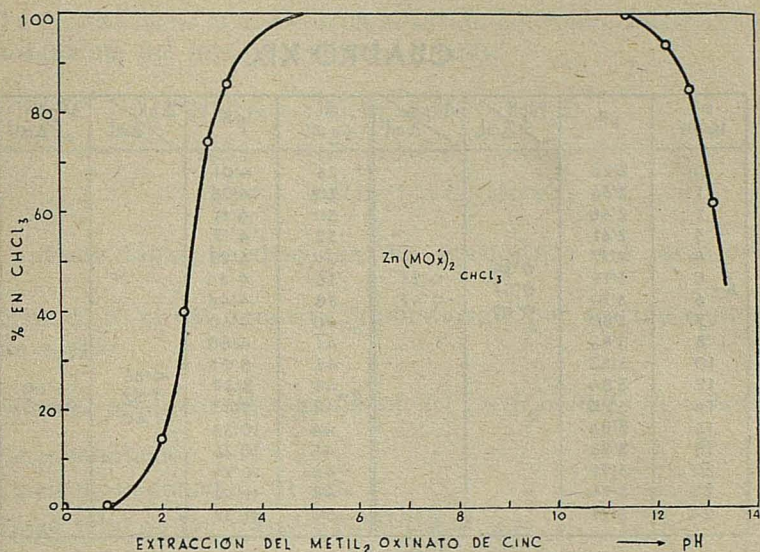


FIG. 20

PROPIEDADES DEL METIL₂OXINATO DE COBALTO

VOLUMETRÍA POTENCIOMÉTRICA DE PRECIPITACIÓN

Se pesan y disuelven en 25 ml. de ácido clorhídrico 0,1066 N., 0,3244 gr. de metil₂oxina que equivalen a 20 ml. de solución 0,1019 M. Añadimos 10 ml. de una solución 0,1019 M. de sulfato de cobalto y se diluyen con 50 ml. de agua. Se emplea como agente de neutralización una solución de hidróxido sódico 0,1088 N.

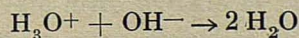
Se trabaja a 20° C y con agitación mecánica.

Al empezar la experiencia, la solución, de color amarillo ligeramente rosado, permanece completamente transparente. Al verificar la neutralización aparece un precipitado muy ligero en el momento de adicionar el hidróxido sódico que desaparece rápidamente al homogeneizar la solución, hasta llegar a un pH 3,7 para un volumen de 6 ml. de hidróxido sódico añadido, en que se presenta una opalinidad persistente.

El precipitado de metil₂oxinato de cobalto se presenta de color rosa.

Los resultados obtenidos se reseñan en el cuadro XIX y figura 21.

Interpretación de los resultados obtenidos. — De A a B, se neutraliza el ácido libre



CUADRO XIX

ml. Na OH	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta ml}$	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta ml^2}$	ml. Na OH	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta ml}$	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta ml^2}$
0	2'28			26	4'01		
1	2'36			28	4'06		
2	2'48			30	4'11		
3	2'61			32	4'17		
4	2'79			34	4'23		
5	3'13	0'34	0'23	36	4'34		
6	3'70	0'57	-0'47	38	4'46		
7	3'80	0'10		40	4'60		
8	3'82			41	4'80		
10	3'83			42	5'01	0'86	
12	3'84			43	5'87	7'52	6'66
14	3'85			43'5	9'63	1'40	-6'12
16	3'86			44	10'33		
18	3'88			45	10'76		
20	3'91			46	10'94		
22	3'94			48	11'14		
24	3'97			50	11'32		

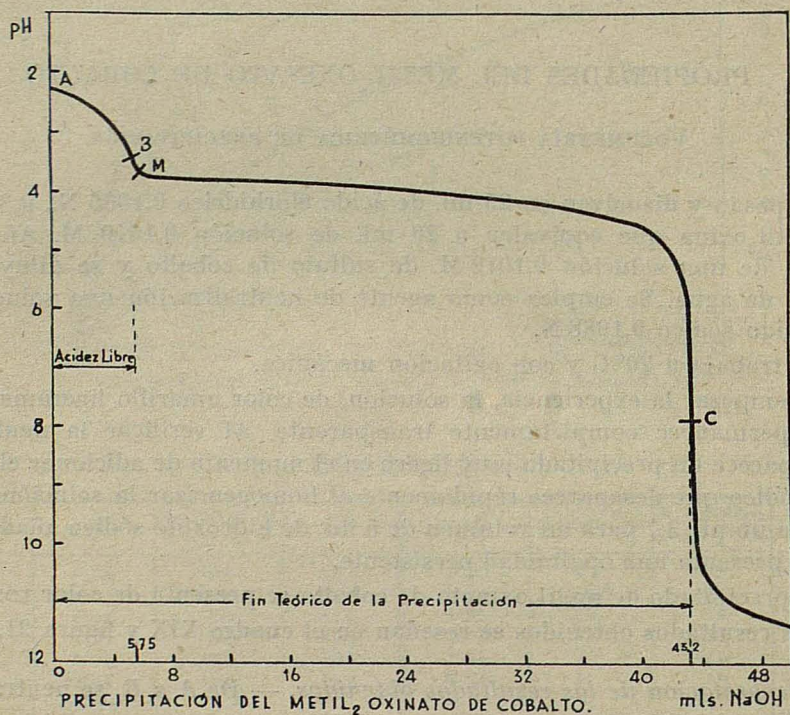
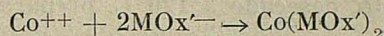
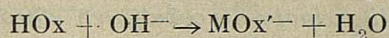
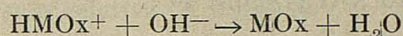


FIG. 21

De B a C tiene lugar la doble neutralización del ácido HMOx⁺ y precipitación subsiguiente del metil₂oxinato de cobalto.



En M tiene lugar la aparición del precipitado del metil₂oxinato de cobalto.

A partir de C, el pH aumenta gradualmente por adición continuada de hidróxido sódico.

Cálculo del producto de solubilidad del metil₂oxinato de cobalto.

pH de precipitación, 3.70.

Volumen de la solución, 91 ml.

Cantidad total de ion cobalto, 0,001019 at./gr.

Cantidad total de metil₂oxina, 0,002038 mol./gr.

Temperatura de trabajo, 20° C.

$$[\Sigma \text{MOx}] = 10^{-1,65}$$

$$[\text{SO}_4] = 10^{-1,95}$$

$$[\text{Co}^{++}] = 10^{-1,95}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-1,53}$$

$$[\text{Na}^+] = 10^{-2,14}$$

$$A_{\text{H}^+} = 10^{-3,70}$$

$$A_{\text{OH}^-} = 10^{-10,44}$$

De las ecuaciones (35), (36) y (37), página 148, y mediante razonamiento análogo, tenemos:

$$\mu = 0,07412$$

$$\sqrt{\mu} = 0,272$$

$$\log f_{\text{MOx}'^-} = -0,11$$

$$\log f_{\text{Co}^{++}} = -0,42$$

$$[\text{HMOx}^+] = 10^{-1,65}$$

$$[\text{MOx}] = 10^{-3,69}$$

$$[\text{MOx}'^-] = 10^{-9,73}$$

De donde:

$$\text{P. S.}_{\text{Co}(\text{MOx}')_2} = [\text{Co}^{++}] [\text{MOx}'^-]^2 f_{\text{Co}^{++}} f_{\text{MOx}'^-}^2 = 10^{-22,05}$$

DISTRIBUCIÓN DEL METIL₂OXINATO DE COBALTO ENTRE CLOROFORMO Y LA FASE ACUOSA EN FUNCIÓN DEL pH

Preparamos una solución clorofórmica de metil₂oxinato de cobalto aproximadamente saturada. Observamos que la solución se colorea ligeramente de amarillo y que este metil₂oxinato es poco soluble en cloroformo.

Operamos análogamente a como se indica en casos anteriores.

Los resultados obtenidos se resumen en los cuadros y figuras siguientes: curva de calibrado, cuadro XX y figura 22, y curva de distribución en función del pH, cuadro XXI y figura 23.

Solubilidad del metil₂oxinato de cobalto en cloroformo. — A partir de metil₂oxinato de cobalto, desecado a 120° C, preparamos una solución clo-

CUADRO XX

CONCENTRACION DE $\text{Co}(\text{MO}'\text{x})_2$ EN V/ml.	T %	$\alpha \cdot 10$
0'4	97	0'13
0'8	91'2	0'40
2	78'8	1'03
4	65'8	1'82
8	53	2'76
16	44'6	3'51
24	41'8	3'79
32	39'7	4'01
40	39	4'09

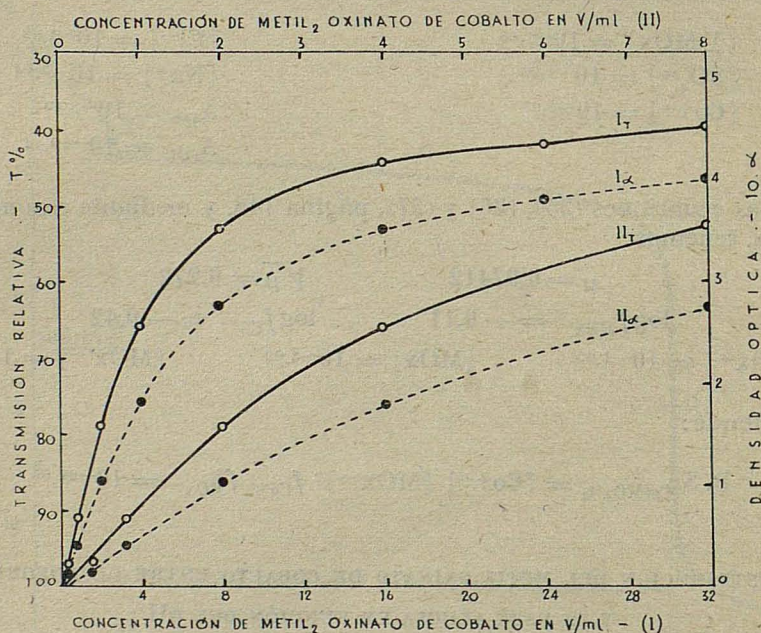


FIG. 22

rofórmica saturada. Tomamos 5 ml. de esa solución y, una vez eliminado el disolvente, determinamos la metil₂oxina existente, por colorimetría.

Desarrollado el color y para un volumen de 250 ml., obtenemos los siguientes valores:

Transmisión relativa (T %), 62,6

Densidad óptica ($\alpha \cdot 10$), 2,06

Según la curva de calibrado, la concentración correspondiente a este resultado es de 4,8 γ /ml. De las condiciones fijadas en la experiencia resulta que la solubilidad del metil₂oxinato de cobalto en cloroformo a 20° C, es de 240 mgr./litro.

Siendo el peso molecular del metil₂oxinato de cobalto, 375,08, la solubilidad es de $6,39 \cdot 10^{-4}$ M. = $10^{-3,19}$ M.

CUADRO XXI

pH	10ml. FASE ACUOSA SE DILUYEN A	T %	$\alpha \cdot 10$	CONC EN γ /ml	% DE $\text{Co}(\text{MO}_2)_2$ EN FASE ACUOSA
0'03	500	62'5	2'04	4'7	100
0'86	500	62'5	2'04	4'7	100
2'03	500	66'8	1'75	3'75	80
3'02	500	82'5	0'84	1'6	34
3'40	100	65'2	1'86	4'1	17
3'90	100	83'2	0'80	1'5	6
4'34	100	95'5	0'20	0'5	2
4'87	100	100	0	0	0
11'62	100	92'5	0'34	0'7	3
12'07	100	79'9	0'97	1'85	8

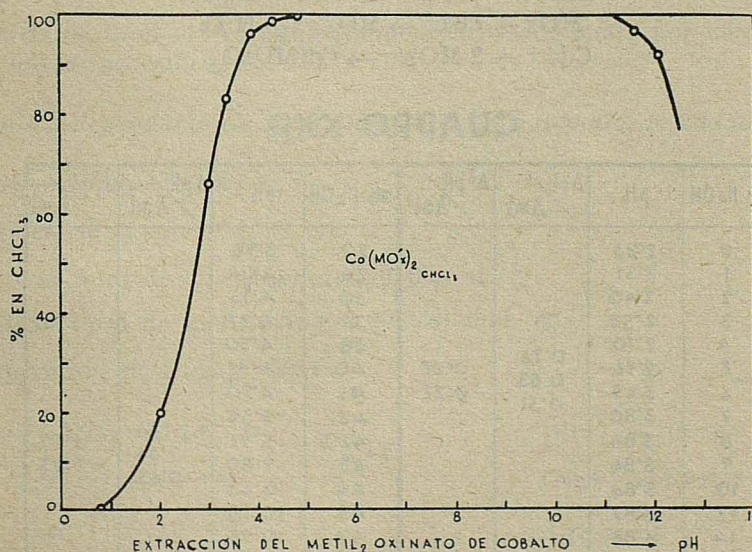


FIG. 23

PROPIEDADES DEL METIL₂OXINATO DE CADMIO

VOLUMETRÍA POTENCIOMÉTRICA DE PRECIPITACIÓN

Se disuelven en 25 ml. de ácido clorhídrico 0,1066 N., 0,3193 gr. de metil₂oxina, que equivalen a 20 ml. de solución 0,1003 M. Adicionamos 10 ml. de solución 0,1003 M. de sulfato de cadmio, y diluimos con 50 ml. de agua. Como agente neutralizante utilizamos una solución de hidróxido sódico 0,1088 N.

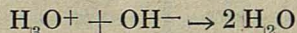
La experiencia se realiza a 20° C. y con agitación mecánica.

Al iniciar la experiencia, la solución se presenta totalmente transparente y ligeramente coloreada de amarillo. A medida que la neutralización progresa, tarda más en desaparecer el precipitado muy ligero que se forma después de cada adición de reactivo, hasta que para un volumen de 7 ml. de hidróxido sódico añadido y pH 3,8, se presenta una opalinidad persistente.

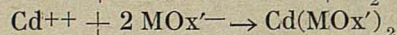
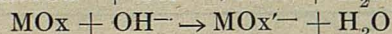
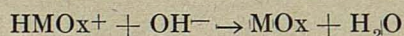
El precipitado es de color blancoamarillento y de aspecto ligeramente coposo.

Los resultados obtenidos se exponen en el cuadro XXII y figura 24.

Interpretación de los resultados obtenidos. — De A a B se neutraliza la acidez libre



De B a C se produce la neutralización del ácido HMOx^+ y precipitación subsiguiente del $\text{Cd}(\text{MOx}')_2$



CUADRO XXII

mls. Na OH	pH	$\Delta \text{pH} / \Delta \text{ml}$	$\Delta^2 \text{pH} / \Delta \text{ml}^2$	mls. Na OH	pH	$\Delta \text{pH} / \Delta \text{ml}$	$\Delta^2 \text{pH} / \Delta \text{ml}^2$
0	2'23			22	3'98		
1	2'31			26	4'04		
2	2'40			30	4'13		
3	2'53			34	4'27		
4	2'70			38	4'50		
5	2'96	0'26	0'27	40	4'72		
6	3'49	0'53	-0'22	41	4'90		
7	3'80	0'31		42	5'35		
8	3'84			42'5	5'97	1'24	6'42
9	3'86			43	9'80	7'66	-7'03
10	3'86			44	10'43	0'63	
12	3'87			45	10'78		
14	3'88			47	10'96		
18	3'92			50	11'15		

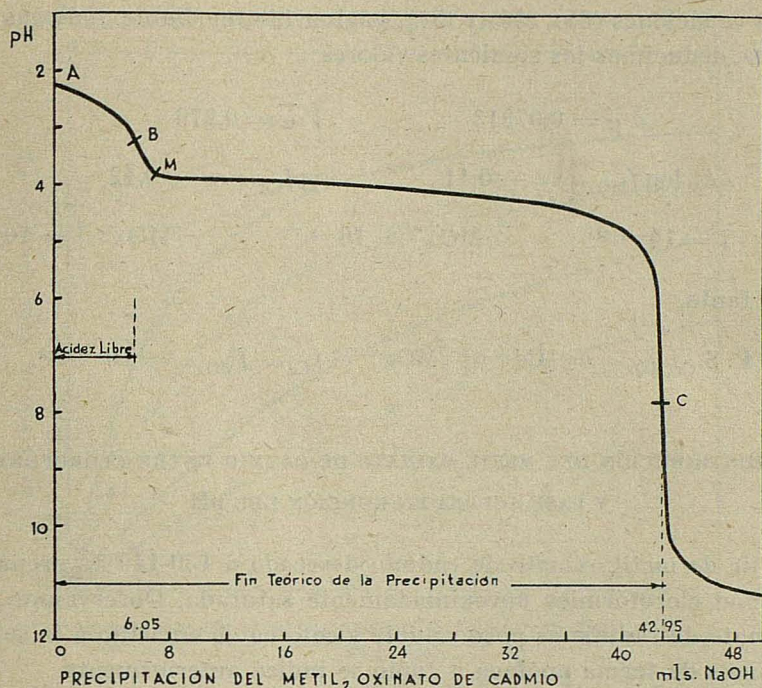


FIG. 24

En M tiene lugar la aparición del precipitado de metil₂oxinato de cadmio.

A partir de C, el pH va aumentando continuamente por adición gradual de hidróxido sódico.

Cálculo del producto de solubilidad del metil₂oxinato de cadmio.

pH de precipitación, 3,8

Volumen de la solución, 92 ml.

Cantidad total de ion cadmio, 0,001003 at./gr.

Cantidad total de metil₂oxina, 0,002006 mol./gr.

Temperatura de trabajo, 20° C.

$$[\Sigma \text{MOx}] = 10^{-1,66}$$

$$[\text{SO}_4=] = 10^{-1,96}$$

$$[\text{Cd}^{++}] = 10^{-1,96}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-1,54}$$

$$[\text{Na}^+] = 10^{-2,08}$$

$$\text{A}_{\text{H}^+} = 10^{-3,80}$$

$$\text{A}_{\text{OH}^-} = 10^{-10,34}$$

De las ecuaciones (35), (36) y (37), página 148, mediante análogas consideraciones, deducimos los siguientes valores:

$$\mu = 0,07313 \quad \sqrt{\mu} = 0,270$$

$$\log f_{\text{MOx}^-} = -0,11 \quad \log f_{\text{Cd}^{++}} = -0,42$$

$$[\text{HMOx}^+] = 10^{-1,66} \quad [\text{MOx}] = 10^{-3,71} \quad [\text{MOx}'] = 10^{-9,54}$$

Y por tanto,

$$P. S._{\text{Cd}(\text{MOx}')_2} = [\text{Cd}^{++}] [\text{MOx}']^2 f_{\text{Cd}^{++}} f_{\text{MOx}'}^2 = 10^{-21,68}$$

DISTRIBUCIÓN DEL METIL₂OXINATO DE CADMIO ENTRE CLOROFORMO Y FASE ACUOSA EN FUNCIÓN DEL pH

A partir de metil₂oxinato de cadmio desecado a 130-140° C. preparamos una solución clorofórmica aproximadamente saturada. Observamos que el metil₂oxinato de cadmio es poco soluble y colorea de amarillo a la solución.

Operamos de forma análoga a como se indicó anteriormente.

Los resultados obtenidos se resumen en los cuadros y figuras siguientes: Curva de calibrado, cuadro XXIII y figura 25, y curva de distribución en función del pH, cuadro XXIV y figura 26.

Solubilidad del metil₂oxinato de cadmio en cloroformo. — Empleamos metil₂oxinato de cadmio desecado a 130-140° C, para preparar una solución clorofórmica de ese complejo, saturada a 20° C. Tomamos 5 ml. de esa solución, eliminamos el disolvente y en el resto determinamos la metil₂oxina existente por colorimetría.

CUADRO XXIII

CONC. DE Cd (MOx') ₂ EN $\frac{\text{Y}}{\text{ml}}$	T%	$\alpha \cdot 10$
0'4	95'6	0'20
0'8	91	0'41
2	79'8	0'98
4	66'8	1'75
8	54'2	2'66
16	45	3'47
24	42	3'77
32	40	3'98
40	38'6	4'13

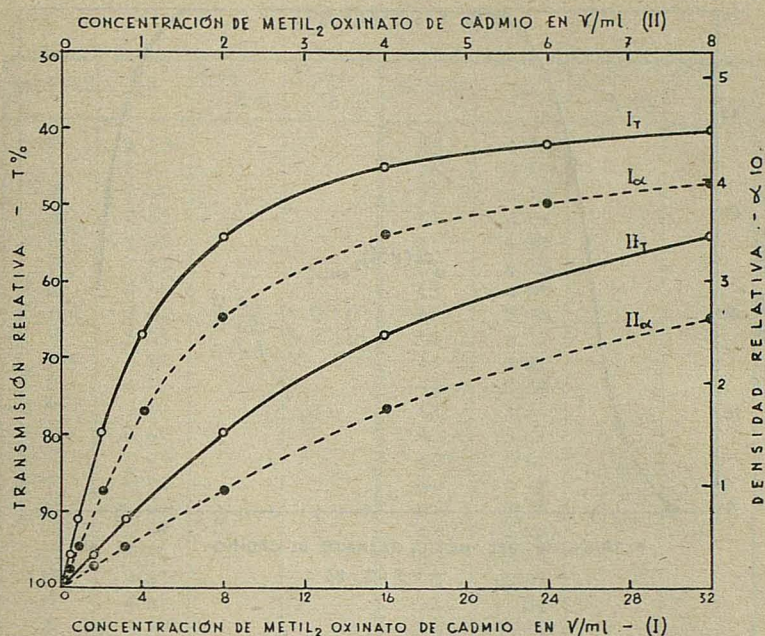


FIG. 25

Desarrollado el calor, y para un volumen de 250 ml., obtenemos las siguientes lecturas:

Transmisión relativa (T %), 74

Densidad óptica ($\alpha \cdot 10$), 1,28

Atendiendo a la curva de calibrado, figura 25, para estos valores, la concentración de metil₂oxinato de cadmio en γ /ml. es de 1,70, y teniendo en cuenta las condiciones experimentales, obtenemos para la solubilidad del metil₂oxinato de cadmio en cloroformo a 20° C, el valor de 63,5 mg./litro.

Siendo el peso molecular del metil₂oxinato de cadmio, 428,55, la solubilidad es de $1,48 \cdot 10^{-4}$ M. = $10^{-3,83}$ M.

CUADRO XXIV

pH	10mls FASE ACUOSA SEDILUYEN A	T%	$\alpha \cdot 10$	CONC. EN γ /ml	% DE Cd (MO ₂) ₂ EN FASE ACUOSA
0'03	500	74'8	1'26	2'65	100
0'87	500	74'8	1'26	2'65	100
1'97	500	78'2	1'07	2'20	83
2'92	500	91'4	0'39	0'80	30
3'88	100	95	0'22	0'50	4
4'33	100	98'5	0'07	0'15	1
4'86	100	100	0	0'	0
11'62	100	83'5	0'78	1'55	12
12'22	500	89'4	0'49	1	38

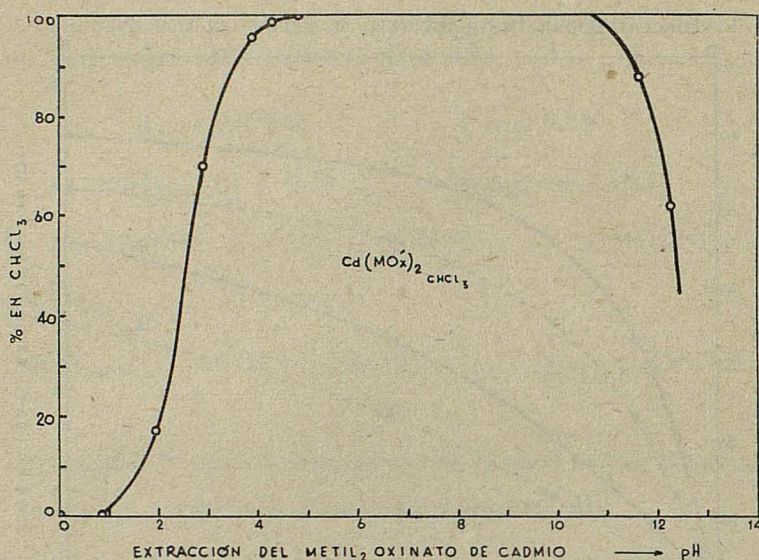


FIG. 26

PROPIEDADES DEL METIL₂OXINATO DE NIQUEL

VOLUMETRÍA POTENCIOMÉTRICA DE PRECIPITACIÓN

Pesamos 0,3136 gr. de metil₂oxina, que equivalen a 20 ml. de solución 0,0985 M., y disolvemos en 25 ml. de ácido clorhídrico 0,1059 N. Añadimos 10 ml. de solución 0,0985 M. de sulfato de níquel y se diluyen con 50 ml. de agua. Empleamos como agente de neutralización una solución 0,0983 N. de hidróxido sódico.

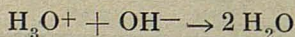
Se trabaja a 20° C y con agitación mecánica.

Al empezar la experiencia, la solución de color amarillo verdoso permanece totalmente transparente. A medida que la neutralización progresa, el precipitado que aparece en el punto de caída del hidróxido sódico, tarda más tiempo en redisolverse, hasta que para un pH 4,11 y un volumen de 8 ml. de hidróxido sódico añadido, se presenta ya una opalinidad persistente.

El precipitado de metil₂oxinato de níquel presenta un color amarillo verdoso y es fácilmente filtrable.

Los resultados obtenidos se resumen en el cuadro XXV y figura 27.

Interpretación de los resultados obtenidos. — De A a B se neutraliza el ácido libre



CUADRO XXV

mls. NaOH	pH	$\Delta pH / \Delta mL$	$\Delta^2 pH / \Delta mL^2$	mls. NaOH	pH	$\Delta pH / \Delta mL$	$\Delta^2 pH / \Delta mL^2$
0	2'23			23	4'72		
1	2'31			25	4'75		
2	2'40			27	4'78		
3	2'51			29	4'83		
4	2'63			31	4'88		
5	2'83			33	4'93		
6	3'16	0'52		35	4'99		
B → 6'5	3'42	0'62	0'10	37	5'08		
7	3'73	0'48	-0'14	39	5'17		
7'5	3'97			41	5'30		
8	4'11			42	5'38		
9	4'29			43	5'51		
10	4'40			44	5'67		
11	4'48			45	5'94	0'53	2'12
12	4'53			C → 46	6'47	2'65	-1'49
13	4'56			47	9'12	1'16	
14	4'59			48	10'28		
15	4'61			49	10'65		
17	4'63			50	10'84		
19	4'67			52	11'03		
21	4'70			54	11'15		

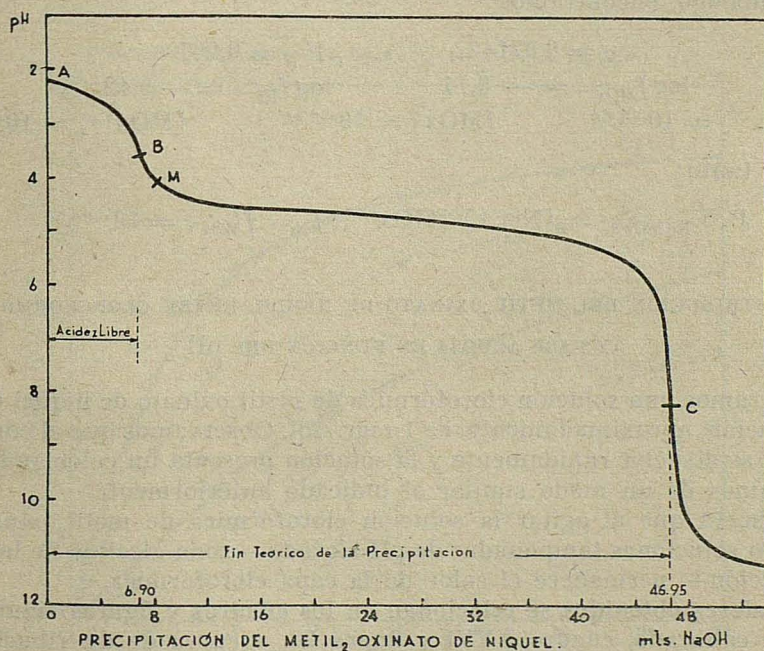
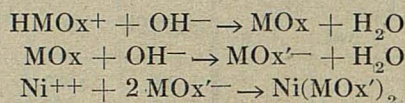


FIG. 27

De B a C se verifica la neutralización del ácido HMOx^+ y precipitación del metil₂oxinato de níquel. Tienen lugar las siguientes reacciones:



En M aparece precipitado de metil₂oxinato de níquel.

A partir de C, el pH aumenta gradualmente por adición continuada de hidróxido sódico.

Cálculo del producto de solubilidad del metil₂oxinato de níquel.

pH de precipitación, 4,11

Volumen de la solución, 93 ml.

Cantidad total de ion níquel, 0,000985 at./gr.

Cantidad total de metil₂oxina, 0,00197 mol./gr.

Temperatura de trabajo, 20° C.

$$[\Sigma \text{MOx}] = 10^{-1,67}$$

$$[\text{SO}_4^-] = 10^{-1,98}$$

$$[\text{Ni}^{++}] = 10^{-1,98}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-1,55}$$

$$[\text{Na}^+] = 10^{-2,07}$$

$$\text{H}^+ = 10^{-4,11}$$

$$A_{\text{OH}^-} = 10^{-10,03}$$

V

De las ecuaciones (35), (36) y (37), página 148, y haciendo un razonamiento análogo, encontramos:

$$\mu = 0,07142$$

$$V_{\mu} = 0,267$$

$$\log f_{\text{MOx}'^-} = -0,11$$

$$\log f_{\text{Ni}^{++}} = -0,42$$

$$[\text{HMOx}^+] = 10^{-1,68}$$

$$[\text{MOx}] = 10^{-3,42}$$

$$[\text{MOx}'^-] = 10^{-8,94}$$

Y por tanto:

$$\text{P. S.}_{\text{Ni}(\text{MOx}')_2} = [\text{Ni}^{++}] [\text{MOx}'^-]^2 f_{\text{Ni}^{++}} f_{\text{MOx}'^-}^2 = 10^{-20,50}$$

DISTRIBUCIÓN DEL METIL₂OXINATO DE NÍQUEL ENTRE CLOROFORMO

Y FASE ACUOSA EN FUNCIÓN DEL pH

Preparamos una solución clorofórmica de metil₂oxinato de níquel de una concentración, aproximadamente, de 1 mgr./ml. Observamos que el complejo de níquel se disuelve rápidamente y la solución presenta un color ambarino.

Operamos de un modo similar al indicado anteriormente.

Se observa que al agitar la solución clorofórmica de metil₂oxinato de níquel con soluciones tamponadas de pH elevado —zona alcalina de la curva de extracción— permanece el color de la capa clorofórmica.

Los valores obtenidos se relacionan en los cuadros y figuras siguientes: Curva de calibrado, cuadro XXVI y figura 28, y curva de distribución en función del pH, cuadro XXVII y figura 29.

Solubilidad del metil₂oxinato de níquel en cloroformo.— La determinamos preparando una solución clorofórmica saturada de metil₂oxinato de níquel a 20° C.

Tomamos dos porciones, de 10 ml. cada una, de esa solución clorofórmica saturada, y eliminamos el disolvente. Por diferencia de pesadas se obtuvieron los siguientes resultados: 1) 0,1646 gr/10 ml. 2) 0,1657 gr/10 ml.

Siendo el peso molecular del metil₂oxinato de níquel 375,5, y de acuerdo con los resultados citados, hallamos para la solubilidad del metil₂oxinato de níquel en cloroformo, a 20° C, el valor medio de $4,4 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 10^{-1,36} \text{ M}$.

CUADRO XXVI

CONC. DE Nl (MO _x) ₂ EN V/ml	T%	$\alpha \cdot 10$
0'4	96'2	0'17
0'8	92'2	0'35
2	81	0'92
4	68'2	1'66
8	54'5	2'64
16	44'8	3'49
24	41'2	3'85
32	39'1	4'08
40	37'8	4'23

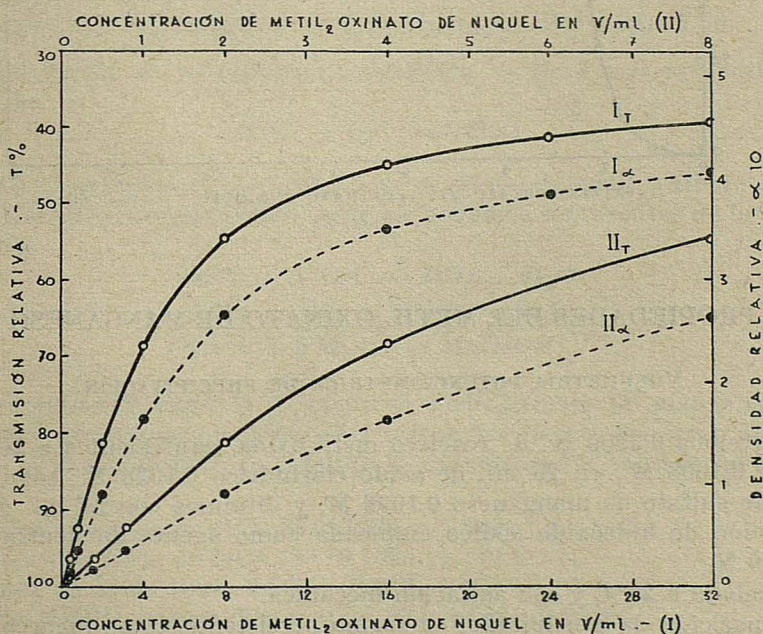


FIG. 28

CUADRO XXVII

pH	10 mls. FASE ACUOSA SE DILUYEN A	T %	$\alpha \cdot 10$	CONC. EN V/ml	% DE $\text{Ni}(\text{MO}_3)_2$ EN FASE ACUOSA
0'02	500	41'6	3'81	23	100
1'08	500	41'8	3'79	22'5	97'8
2'10	500	43'6	3'61	18	78'3
2'88	500	55'5	2'56	7'56	32'8
3'26	100	48	3'19	11'75	10'2
3'90	100	78'8	1'03	2'25	2
8'21	100	100	0	0	0
9'23	100	100	0	0	0
10'10	100	100	0	0	0
11'25	100	100	0	0	0

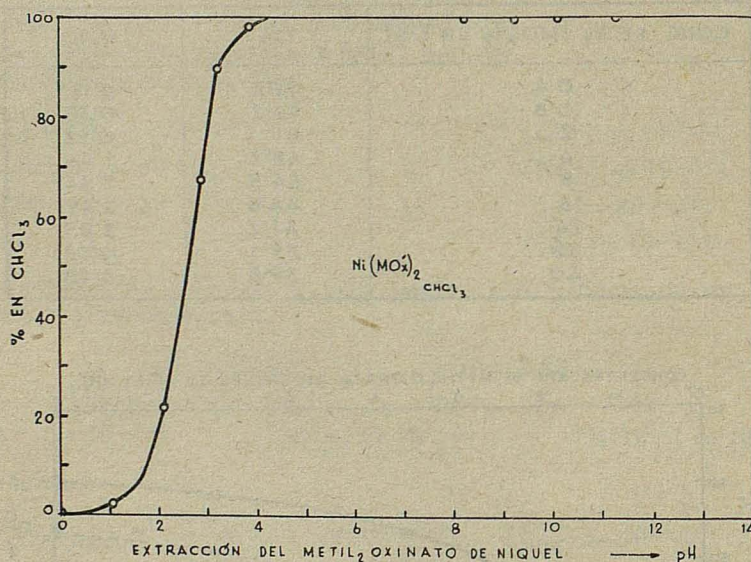


FIG. 29

PROPIEDADES DEL METIL₂OXINATO DE MANGANESO

VOLUMETRÍA POTENCIOMÉTRICA DE PRECIPITACIÓN

Disolvemos 0,3209 gr. de reactivo metil₂oxina, equivalentes a 20 ml. de solución 0,1008 M., en 25 ml. de ácido clorhídrico 0,1026 N. Adicionamos 10 ml. de sulfato de manganeso 0,1008 M. y diluimos con 50 ml. de agua. La solución de hidróxido sódico empleada como agente de neutralización es 0,0940 N.

Se trabaja a 20° C y con agitación mecánica.

La aparición de precipitado, en forma persistente, tiene lugar a un pH de 4,8 para un volumen de 8 ml. de hidróxido sódico añadido.

Como puede verse en la figura 6, página 124, el pH 4,8 está muy próximo al de precipitación de metil₂oxina.

Esta experiencia es de realización muy lenta. Se llevó a cabo de forma análoga a la utilizada en el caso de la precipitación del metil₂oxinato de hierro (III), donde la inestabilidad del sistema después de cada adición de hidróxido sódico era bien manifiesta. Así como en aquel caso la causa de tal inestabilidad era la casi coincidencia del pH de precipitación del metil₂oxinato férrico con el del hidróxido férrico, en éste el motivo parece ser la proximidad existente entre el pH de insolubilidad de la metil₂oxina con el de precipitación del metil₂oxinato de manganeso.

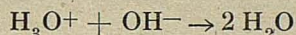
Mientras en la precipitación de los iones cobre (II), hierro (III), cinc, cobalto (II), cadmio y níquel al estado de metil₂oxinatos, la metil₂oxina formada, como paso intermedio entre HMOx^+ y MOx'^- , no llegaba a separarse del sistema o, si lo hacía, se redisolvió rápidamente (pH bajo), en el caso que nos ocupa (pH más alto), una vez separada la metil₂oxina su redisolución es muy lenta. (Compárense las gráficas de precipitación del metil₂oxinato de manganeso y del metil₂oxinato de magnesio cuya primera parte corresponde a la separación de metil₂oxina (figura 33).

El hecho de que el precipitado que se forma después de cada adición sea amarillento y, a medida que transcurre el tiempo y con agitación, se vaya tornando más oscuro, parece corroborar la interpretación que damos a este proceso.

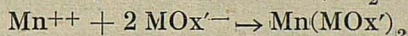
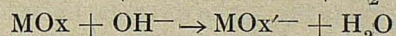
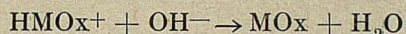
En las proximidades del punto de equivalencia, *C*, las medidas requieren más tiempo para su estabilización, y de no esperar lo necesario, los resultados obtenidos serían ilusorios.

Los valores hallados aparecen en el cuadro XXVIII y figura 30.

Interpretación de los resultados obtenidos. — De *A* a *B*, se neutraliza el ácido libre



De *B* a *C*, se separa el ión manganeso al estado de metil₂oxinato de manganeso. Los procesos que tienen lugar los podemos representar de la siguiente manera:



En el punto *M* empieza a separarse metil₂oxinato de manganeso. Por consideraciones teóricas podemos demostrar que la concentración de metil₂oxina en forma molecular, en el punto *M*, es inferior a la solubilidad de dicho reactivo.

mMoles añadidos de HCl, 25 . 01026 = 2,565.

mMoles añadidos de MOx, 20 . 0,1008 = 2,016.

mMoles de ácido libre, 2,565 — 2,016 = 0,549.

ml. de NaOH consumidos en esta neutralización, 5,84.

ml. NaOH añadidos en total, 8.

ml. de NaOH consumidos en neutralizar HMOx^+ , $8 - 5,84 = 2,16$.
 mMoles de MOx liberados, $2,16 \cdot 0,0940 = 0,203$.
 Volumen de la solución, 93 ml.
 Solubilidad de la MOx en agua, a 20°C , 0,0023 M.

CUADRO XXVIII

mls. Na OH	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \text{ml}}$	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta \text{ml}^2}$	mls. Na OH	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \text{ml}}$	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta \text{ml}^2}$
0	2'38			19	5'15		
1	2'45			22	5'18		
2	2'55			25	5'20		
3	2'70			28	5'23		
4	2'88			31	5'31		
5	3'23	0'35	0'42	34	5'38		
B → 6	4	0'77	-0'25	37	5'49		
7	4'52	0'52		40	5'62		
8	4'80			43	5'82		
9	4'94			46	6'35		
10	5'02			47	7'05		
11	5'08			48	7'82	0'96	0'36
12	5'09			C → 48'5	8'30	1'32	-0'04
13	5'10			49	8'96	1'28	
14	5'12			50	10'24		
15	5'12			52	11'18		
17	5'13			54	11'38		

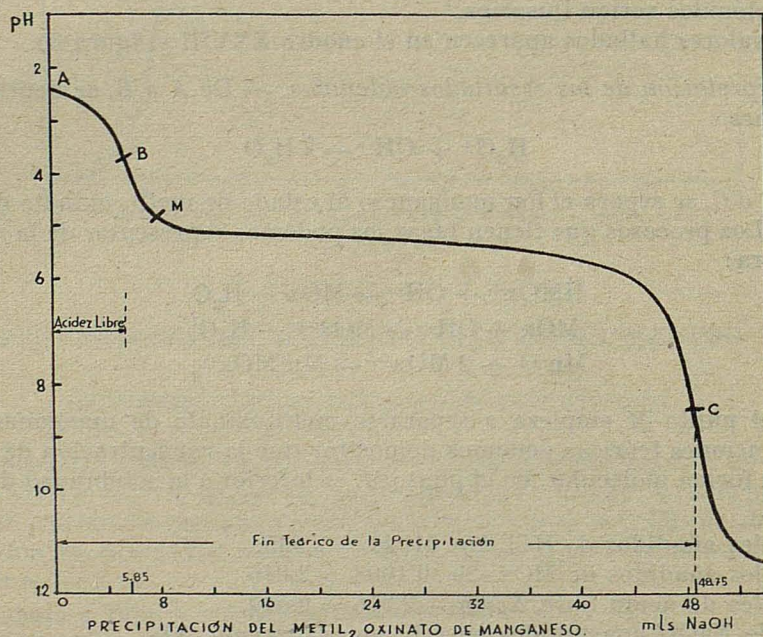


FIG. 30

En estas condiciones la concentración de la metil₂oxina es 0,00218 M. menor que 0,0023 M.

Pasando el punto C se observa un aumento gradual de pH debido a la adición continuada de hidróxido sódico.

Cálculo del producto de solubilidad del metil₂oxinato de manganeso.

pH de precipitación, 4,8.

Volumen de la solución, 93 ml.

Cantidad total del ion manganeso, 0,001008 at./gr.

Cantidad total de metil₂oxina, 0,002016 mol./gr.

Temperatura de trabajo, 20° C.

$$[\Sigma \text{MOx}] = 10^{-1,66}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-1,56}$$

$$[\text{SO}_4^{=}] = 10^{-1,97}$$

$$[\text{Na}^+] = 10^{-2,09}$$

$$[\text{Mn}^{++}] = 10^{-1,97}$$

$$A_{\text{H}^+} = 10^{-4,8}$$

$$A_{\text{OH}^-} = 10^{-9,34}$$

De las ecuaciones (35), (36) y (37), página 148, y haciendo análogas consideraciones, tenemos:

$$\mu = 0,07202$$

$$\sqrt{\mu} = 0,268$$

$$\log f_{\text{MOx}'} = -0,11$$

$$\log f_{\text{Mn}^{++}} = -0,43$$

$$[\text{HMOx}^+] = 10^{-1,81}$$

$$[\text{MOx}] = 10^{-2,75}$$

$$[\text{MOx}'^-] = 10^{-7,58}$$

Y por tanto,

$$P. S._{\text{Mn}(\text{MOx}')_2} = [\text{Mn}^{++}] [\text{MOx}'^-]^2 f_{\text{Mn}^{++}} f_{\text{MOx}'}^2 = 10^{-17,78}$$

DISTRIBUCIÓN DEL METIL₂OXINATO DE MANGANESO ENTRE CLOROFORMO

Y FASE ACUOSA EN FUNCIÓN DEL pH

Preparamos una solución clorofórmica, aproximadamente saturada, de metil₂oxinato de manganeso que previamente habíamos desecado a 130-140° C. La solución se colorea ligeramente de amarillo. El metil₂oxinato de manganeso es poco soluble en cloroformo.

La manera de operar es análoga a la indicada en casos anteriores.

Los resultados obtenidos se relacionan en los cuadros y figuras siguientes: Curva de calibrado, cuadro XXIX y figura 31, y curva de distribución en función del pH, cuadro XXX y figura 32.

Solubilidad del metil₂oxinato de manganeso en cloroformo

Se prepara una solución clorofórmica saturada, a 20° C, de metil₂oxinato de manganeso previamente desecado a 130-140° C. Se toman 5 ml., se

elimina el disolvente y determinamos el metil₂oxinato de manganeso colorimétricamente.

Desarrollado el color y para un volumen de 250 ml. verificamos las medidas en condiciones análogas a las de la curva de calibrado, obteniendo los siguientes resultados:

Transmisión relativa (T %), 58.

Densidad óptica ($\alpha \cdot 10$), 2,37.

CUADRO XXIX

CONC. DE Mn (MO _x) ₂ EN V/ml	T %	$\alpha \cdot 10$
0'4	96	0'18
0'8	92'2	0'35
2	81'5	0'89
4	67'5	1'71
8	52'4	2'81
16	39'5	4'03
24	34	4'69
32	32	4'95
40	40	5'17

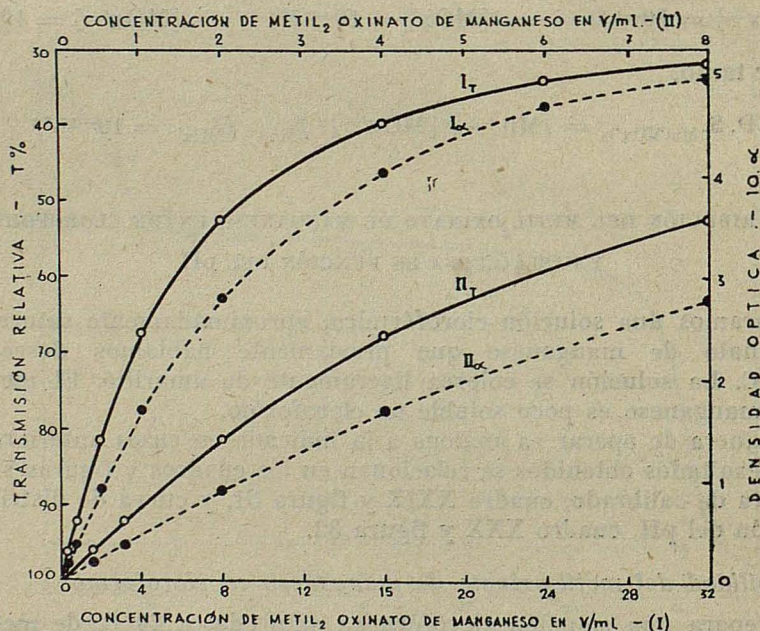


FIG. 31

A estos valores, según la curva de calibrado, figura 31, corresponde una concentración de 6 γ /ml. que, teniendo en cuenta las condiciones experimentales, equivale a 300 mgr./litro.

CUADRO XXX

pH	10mls. FASE ACUOSA SE DILUYEN A	T%	$\alpha \cdot 10$	CONC. EN γ /ml	% DE $Mn(MO_4)_2$ EN FASE ACUOSA
0'04	500	58'5	2'33	5'85	100
0'87	500	58'5	2'33	5'85	100
1'98	500	62'5	2'04	4'90	84
2'92	500	82'5	0'84	1'90	32
3'36	500	93	0'32	0'75	13
3'89	100	92'5	0'34	0'80	3
4'33	100	98'2	0'08	0'20	0'6
4'86	100	100	0	0	0
11'63	500	94'5	0'25	0'60	10
12'12	500	83	0'81	1'80	31

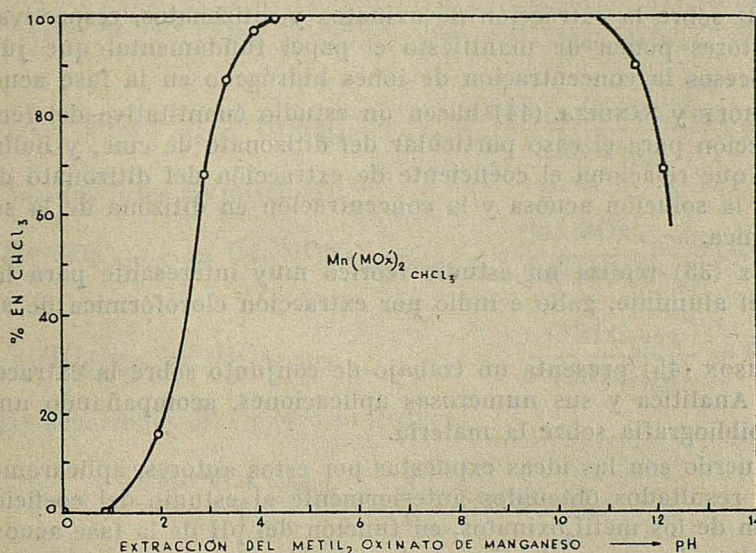


FIG. 32

Siendo el peso molecular del metil₂oxinato de manganeso, 371,07, encontramos para la solubilidad del metil₂oxinato de manganeso en cloroformo a 20° C, de acuerdo con estos resultados, el valor de

$$8,08 \cdot 10^{-4} \text{ M./l.} = 10^{-3,09} \text{ M./l.}$$

APLICACION DE LOS RESULTADOS ANTERIORES A LA SEPARACION DE CATIONES

En el caso de la metil₂oxina, como en todos aquellos reactivos orgánicos que son generalmente selectivos, pero no específicos, el problema de las separaciones cuantitativas presenta gran interés. De todos los métodos de separación destacan, por su importancia en relación con los reactivos orgánicos, los de extracción y precipitación.

EXTRACCIÓN POR UN DISOLVENTE NO MISCIBLE

Entre los muchos ejemplos que aparecen en la literatura científica sobre la separación de compuestos organometálicos de soluciones acuosas por medio de un disolvente no miscible en el que el quelato es soluble, destacan los estudios llevados a cabo por MOELLER (29) y BIEFELD y PATRICK (43) sobre la extracción de oxinatos y ditizonatos, respectivamente. Estos autores ponen de manifiesto el papel fundamental que juega en estos procesos la concentración de iones hidrógeno en la fase acuosa.

KOLTHOFF y SANDELL (44) hacen un estudio cuantitativo del fenómeno de extracción para el caso particular del ditizonato de cinc, y hallan una ecuación que relaciona el coeficiente de extracción del ditizonato de cinc, el pH de la solución acuosa y la concentración en ditizona de la solución clorofórmica.

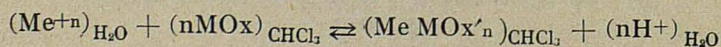
LACROIX (33) realiza un estudio teórico muy interesante para la separación del aluminio, galio e indio por extracción clorofórmica de sus oxinatos.

MORRISON (45) presenta un trabajo de conjunto sobre la extracción en Química Analítica y sus numerosas aplicaciones, acompañando una interesante bibliografía sobre la materia.

De acuerdo con las ideas expuestas por estos autores, aplicaremos nosotros los resultados obtenidos anteriormente al estudio del coeficiente de extracción de los metil₂oxinatos, en función del pH de la fase acuosa y de la concentración en metil₂oxina de la solución clorofórmica.

Estudio teórico de la influencia del pH y de la concentración en metil₂oxina, en la extracción de iones metálicos.

Toda reacción reversible entre metil₂oxina y un metal de valencia n, en medio ácido y en presencia de dos fases no miscibles —en nuestro caso agua y cloroformo—, puede representarse por la siguiente ecuación:



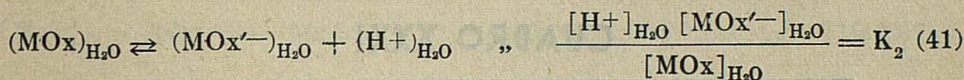
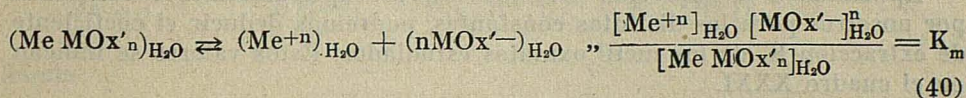
De este equilibrio deducimos la siguiente expresión para la extracción del ion metálico en función del pH de la fase acuosa y de la concentración del reactivo en el cloroformo.

$$\frac{[\text{Me MOx}'_n]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{Me}^{+n}]_{\text{H}_2\text{O}}} = K \frac{[\text{MOx}]_{\text{CHCl}_3}^n}{[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}^n} \quad (39)$$

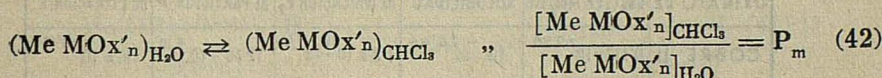
Si la acidez es tal que el metal se encuentra totalmente al estado del ion simple Me^{+n} , esta expresión nos da la relación existente entre la concentración del metal en el disolvente orgánico y en la fase acuosa. Es de notar que por cada cambio de pH en una unidad la relación $\text{Me MOx}'_n/\text{Me}^{+n}$ varía 10^n veces.

De la ecuación (39) podemos deducir el valor de la constante de extracción, K, basándonos en las siguientes consideraciones.

En la fase acuosa existen los siguientes equilibrios entre los iones del metal, los metil₂oxinatos, la metil₂oxina y los iones hidrógeno:



y entre las dos fases no miscibles:



De las ecuaciones (42) y (40) se deduce:

$$\frac{[\text{Me MOx}'_n]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{Me}^{+n}]_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_m}{K_m} [\text{MOx}'^-]_{\text{H}_2\text{O}}^n \quad (44)$$

y de la (41) y (43):

$$[\text{MOx}'^-]_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_2}{P} \frac{[\text{MOx}]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (45)$$

Sustituyendo este valor encontrado para $[\text{MOx}'^-]_{\text{H}_2\text{O}}$ en la ecuación (44), nos queda:

$$\frac{[\text{Me MOx}'_n]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{Me}^{+n}]_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_m K_2^n}{K_m P^n} \frac{[\text{MOx}]_{\text{CHCl}_3}^n}{[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}^n} \quad (46)$$

Comparando las expresiones (39) y (46) deducimos para K la siguiente:

$$K = \frac{P_m}{K_m} \frac{K_2^n}{P^n} \quad (47)$$

Si bien en esta expresión no conocemos los valores absolutos de P_m y K_m , podemos conocer su relación sin más que dividir la ecuación (42) por la (40), y nos da

$$\frac{P_m}{K_m} = \frac{[Me MOx'_n]_{CHCl_3}}{[Me+n]_{H_2O} [MOx']_{H_2O}^n} \quad (48)$$

en la que el denominador es el producto de solubilidad del metil₂oxinato correspondiente, y el numerador la solubilidad en cloroformo de dicho metil₂oxinato. Los valores de K_2 y P nos son perfectamente conocidos, pues K_2 es la segunda constante de ionización de la metil₂oxina, y P el coeficiente de partición de la misma.

Aplicando a la expresión (47) los valores experimentales encontrados por nosotros para las distintas constantes, podremos deducir el coeficiente de extracción K, de los metil₂oxinatos estudiados. Estos valores se indican en el cuadro XXXI.

CUADRO XXXI

METIL ₂ OXINATO DE	SOLUBILIDAD EN CHCl ₃ EN MOL/LIT	PRODUCTO DE SOLUBILIDAD	SEGUNDA CONST. DE IONIZACION K ₂	COEFICIENTE DE PARTICION P	VALOR CALCULADO PARA EL COEFICIENTE DE EXTRACCION K
COBRE II	0'132 · 10 ^{-0'88}	10 ^{-26'46}	1'82 · 10 ^{-10 -9'74}	1270 · 10 ^{3'10}	K = 10 ^{-0'10}
HIERRO III	0'086 · 10 ^{-1'07}	10 ^{-38'20}	1'82 · 10 ^{-10 -9'74}	1270 · 10 ^{3'10}	K = 10 ^{-1'39}
CINC II	2'16 · 10 ^{-4 -3'67}	10 ^{-23'21}	1'82 · 10 ^{-10 -9'74}	1270 · 10 ^{3'10}	K < 10 ^{-6'14}
COBALTO II	6'39 · 10 ^{-4 -3'19}	10 ^{-22'05}	1'82 · 10 ^{-10 -9'74}	1270 · 10 ^{3'10}	K < 10 ^{-6'82}
CADMIO II	1'48 · 10 ^{-4 -3'83}	10 ^{-21'68}	1'82 · 10 ^{-10 -9'74}	1270 · 10 ^{3'10}	K < 10 ^{-7'83}
NIQUEL II	0'044 · 10 ^{-1'56}	10 ^{-20'50}	1'82 · 10 ^{-10 -9'74}	1270 · 10 ^{3'10}	K < 10 ^{-6'54}
MANGANESO II	8'08 · 10 ^{-4 -3'09}	10 ^{-17'78}	1'82 · 10 ^{-10 -9'74}	1270 · 10 ^{3'10}	K < 10 ^{-10'99}
MAGNESIO II	2'94 · 10 ^{-3 -2'53}	10 ^{-11'96}	1'82 · 10 ^{-10 -9'74}	1270 · 10 ^{3'10}	K < 10 ^{-16'25}

Es evidente que una vez conocido el valor de K para varios metil₂oxinatos, podemos hacer predicciones sobre las posibilidades de separación de trazas de metales por el método de extracción. Concretamente, la gran

diferencia existente para sus constantes, entre el cobre y el magnesio, nos ha llevado a pensar en la separación cuantitativa de estos dos iones por extracción con solución clorofórmica de metil₂oxina.

En los cálculos realizados hay que tener presente que la solubilidad en cloroformio la hemos determinado a partir de metil₂oxinatos anhidros y que, por tanto, aquellos que tengan tendencia a formar hidratos, su solubilidad en cloroformio será menor en dicho estado que la determinada experimentalmente y, en consecuencia, el valor de K todavía será menor que el calculado.

Una vez conocido K, la ecuación (39) nos permite establecer la influencia que el pH de la fase acuosa y la concentración del reactivo en el cloroformio ejercen sobre la integridad de la extracción del metil₂oxinato correspondiente.

Si el pH de la solución acuosa es tal que el ion Me⁺ⁿ está más o menos hidrolizado, la expresión (39) viene modificada en la siguiente forma:

$$\frac{[\text{Me MOx}'_n]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{Me}]_{\text{H}_2\text{O}}} = K \frac{[\text{MOx}]_{\text{CHCl}_3}^n}{\{[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}^n + K_{1\text{H}}[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}^{n-1} + K_{2\text{H}}[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}^{n-2} + \dots + K_{n\text{H}}\}} \quad (49)$$

donde

$$[\text{Me}]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{Me}^{+n}] + [\text{Me OH}^{+(n-1)}] + [\text{Me(OH)}_2^{+(n-2)}] + \dots + [\text{Me(OH)}_n]$$

y las constantes de hidrolisis,

$$K_{1\text{H}} = \frac{[\text{Me(OH)}^{+(n-1)}] [\text{H}^+]}{[\text{Me}^{+n}]} \quad K_{2\text{H}} = \frac{[\text{Me(OH)}_2^{+(n-2)}] [\text{H}^+]^2}{[\text{Me}^{+n}]}$$

$$K_{n\text{H}} = \frac{[\text{Me(OH)}_n] [\text{H}^+]^n}{[\text{Me}^{+n}]}$$

La facilidad de enmascarar algunos iones en la fase acuosa mediante formación de complejos, aumenta las posibilidades de este método de separación.

MÉTODO DE PRECIPITACIÓN

Resumiendo todas las curvas potenciométricas de precipitación de los metil₂oxinatos que hemos estudiado anteriormente (figura 33), vemos en principio la posibilidad de efectuar separaciones gravimétricas en zonas adecuadas de pH.

Especialmente parece factible la separación de cobre, hierro (III), cinc, cobalto, cadmio y níquel de magnesio.

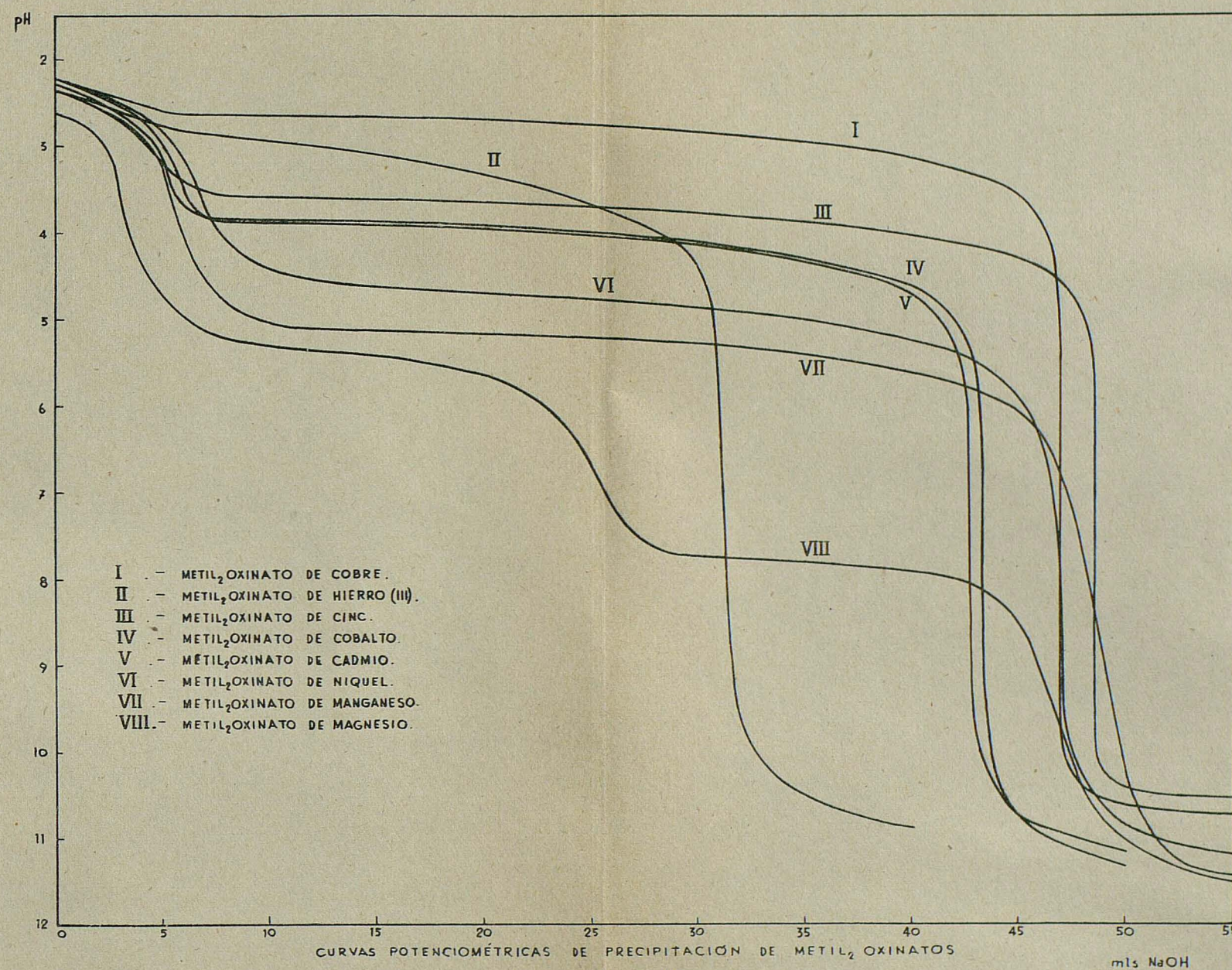
No obstante, y teniendo presente la facilidad con que se producen fenómenos de coprecipitación, sería necesario un estudio muy detenido de estos

fenómenos y de las zonas de pH en que se pueden producir para poder efectuar estas separaciones con carácter cuantitativo.

Así, MOYER y REMINGTON (46), en un estudio sistemático de separaciones gravimétricas con oxina, encuentran que es necesario un control del pH más cuidadoso que el que resulta de la simple observación en soluciones de un solo metal.

A pesar de no haber sido objeto de nuestro trabajo el estudio de este tipo de operaciones, en el capítulo siguiente hemos hecho determinaciones con carácter cuantitativo de cobre y magnesio, en soluciones reguladas de pH, con mezclas acético-acetato sódico.

La posibilidad de producir el enmascaramiento de algunos iones o de variar la capacidad de reacción de los mismos mediante el empleo de formadores de complejos, suministrará nuevas posibilidades a este problema de las separaciones cuantitativas por el método de precipitación.



VIII. — EMPLEO DE LA METIL₂OXINA EN LA SEPARACION Y DETERMINACION CUANTITATIVA DE COBRE Y MAGNESIO

Como aplicación de los estudios llevados a cabo en el capítulo anterior, vamos a considerar el caso particular de la coexistencia de cobre y magnesio, y estudiar en él la separación y determinación de ambos metales al estado de metil₂oxinatos.

En las determinaciones ensayamos los procedimientos gravimétricos, volumétricos y colorimétricos, según las concentraciones de ambos metales, y en la separación estudiamos igualmente los métodos de precipitación y extracción con solución clorofórmica de metil₂oxina, este último, en el caso de que las concentraciones iónicas de ambos metales sean muy pequeñas.

DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA. SEPARACIÓN POR PRECIPITACIÓN

Como ya hemos visto en la figura 33, se observa que existe un amplio intervalo entre el pH de precipitación del metil₂oxinato de cobre y el de magnesio, lo que hace prever una fácil separación de ambos.

La precipitación del metil₂oxinato de cobre la realizamos en medio acético, agregando hidróxido amónico hasta que justamente vire a amarillo el rojo de metilo (pH 4,2-4,6) empleado como indicador.

Una vez eliminado totalmente el cobre, precipitamos el magnesio según las normas expuestas en la página 145.

Empleamos este procedimiento para cantidades de cobre del orden de 20 a 50 mgr. y de 10 a 25 mgr. para el magnesio.

Procedimiento. — Se toman 5 ml. de solución 0,1007 M. de sulfato de cobre y 5 ml. de una 0,1007 M. de cloruro de magnesio. Adicionamos 30-50 ml. de agua, 2-3 gotas de indicador rojo de metilo (al 0,2 % en solución alcohólica) y 8 ml. de reactivo (5 gr. de metil₂oxina, 12 gr. de acético glacial y agua hasta 100 ml.). Añadimos lentamente solución de hidróxido amónico 2 N. hasta viraje del indicador que nos señala la precipitación total del metil₂oxinato de cobre.

Si bien este precipitado es de color rojizo, en el líquido se observa fácilmente el viraje del indicador.

Se filtra, se lava con agua y se deseca a 105-110° C.

Una vez desecado presenta color verdoso. Si la temperatura rebasa el límite fijado, empieza a descomponerse.

Factor de conversión del metil₂oxinato de cobre en cobre, 0,16732.

Para determinar el magnesio, sobre el filtrado de color amarillo añadimos 1 gr. de cloruro amónico, 10 gotas de cresoltaleína (al 0,02 % en solución alcohólica), hidróxido amónico 6 N. hasta viraje del indicador y 10 ml. más en exceso. Calentamos la solución a unos 60-70° C, durante unos 10 minutos, procurando siempre que el indicador esté virado a la zona alcalina. Se deja reposar 1-2 horas y se filtra por crisol de placa. Se lava con unos 50 ml. de agua caliente y se deseca a 130-140° C hasta pesada constante.

Factor de conversión del metil₂oxinato de magnesio en magnesio, 0,07139.

Los resultados obtenidos se exponen en el cuadro XXXII.

CUADRO XXXII

GRS. DE COBRE EXISTENTES	GRS. DE COBRE DETERMINADOS CON MO _x .	GRS. DE MAGNESIO EXISTENTES	GRS. DE MAGNESIO DETERMINADOS CON MO _x
0'0320	0'0320 ₆ 0'0319 ₇ 0'0320 ₂	0'0122 ₅	0'0123 ₁ 0'0122 ₈ 0'0123 ₄

Como se ve, los resultados logrados son plenamente satisfactorios.

DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA. SEPARACIÓN DE PRECIPITACIÓN

Cuando las cantidades de cobre y magnesio a determinar son respectivamente del orden de 4 a 20 mgr. y de 2 a 10 mgr., es preferible la determinación volumétrica a la gravimétrica.

La separación de ambos metales la llevamos a cabo de forma análoga a como se hizo en la determinación gravimétrica, por precipitación escalonada a pH adecuado. Puede introducirse la variante de adicionar el reactivo orgánico en dos porciones, añadiendo primero un ligero exceso sobre la cantidad necesaria para precipitar el cobre y, una vez eliminado éste, se adiciona el resto del reactivo para precipitar el magnesio. Esto presenta la ventaja de evitar un gran exceso de metil₂oxina durante la precipitación del metil₂oxinato de cobre con los consiguientes fenómenos de arrastre del reactivo, facilitando así la purificación por lavado con agua caliente del complejo insoluble de cobre.

Procedimiento.— Se toman 2 ml. de solución 0,1007 M. de sulfato de cobre y 2 ml. de solución 0,1007 M. de cloruro de magnesio.

Se precipita el metil₂oxinato de cobre a un pH de 4,6 siguiendo las normas dadas anteriormente, se filtra por un crisol de placa y se lava con agua caliente. Este precipitado se disuelve en ácido clorhídrico 4 N., se diluye con agua para que la acidez quede del orden 1,5 a 2 N., y procedemos a su valoración por bromatometría.

En esta valoración bromatométrica nos encontramos con el inconveniente de que, al tratar de valorar el exceso de bromato por yodometría, los iones cúpricos existentes en la solución actúan también sobre el yoduro potásico adicionado. Pero, además, nos encontramos con que el yoduro cuproso formado y el derivado dibromado de la metil₂oxina originan un precipitado voluminoso de color anaranjado que nos hace impracticable la valoración. Este precipitado no lo logramos disolver ni aun acidulando fuertemente.

Para ver de evitar la formación del yoduro cuproso y su efecto perjudicial, ensayamos aquí el procedimiento dado por BERNAL Y SERRANO (47) en la determinación yodométrica de manganeso en presencia de iones cúpricos, consistente en encerrar estos iones en forma del complejo citrocúprico. Nos encontramos con que en este caso, el compuesto de adición yoduro cuproso-derivado dibromado de la metil₂oxina, no se retrogradaba ni aun agregando grandes cantidades de citrato sódico.

No habiendo obtenido ningún resultado positivo por este procedimiento, se ensayó la valoración potenciométrica directa con solución 0,0999 N. de bromato potásico. Como electrodo indicador empleamos uno de platino, y como electrodo de referencia el de calomelanos saturado. La temperatura de trabajo fué de 20°C y las condiciones experimentales análogas a las seguidas en la volumetría ordinaria. El punto final se obtuvo para un volumen de 16,08 ml. de solución de bromato (valor teórico 16,13).

Los valores obtenidos, así como la gráfica correspondiente, aparecen en el cuadro XXXIII y figura 34.

El proceso de adición de bromo a la molécula de metil₂oxina no es instantáneo y, por consiguiente, el sistema tarda tiempo en estabilizarse. De aquí que las lecturas de potencial no podían hacerse inmediatamente y, por tanto, el proceso de valoración es lento. En la experiencia citada, para hacer las lecturas tuvimos que esperar aproximadamente unos 10 minutos después de cada adición.

Para lograr una mayor rapidez en esta determinación volumétrica del metil₂oxinato de cobre, ensayamos con éxito un procedimiento indirecto consistente en bromar previamente la metil₂oxina con una cantidad conocida, en exceso, de bromato. Destruir el exceso de bromo mediante una solución valorada de arsenito sódico y, por último, valorar potenciométricamente el arsenito no reaccionado con la solución valorada de bromato.

La determinación la llevamos a cabo disolviendo el metil₂oxinato de cobre en ácido clorhídrico 4 N., diluyendo con agua para que la acidez del medio quede de 1,5 a 2 N., se agregan 2 gr. de bromuro potásico y una o

CUADRO XXXIII

mls. KBrO_3	mV	$\frac{\Delta mV}{\Delta ml}$	$\frac{\Delta^2 mV}{\Delta ml^2}$	mls. KBrO_3	mV	$\frac{\Delta mV}{\Delta ml}$	$\frac{\Delta^2 mV}{\Delta ml^2}$
0	576			12	694		
1	638			13	700		
2	660			14	705		
3	667			15	712		
4	671			16	729		
5	676			16.05	738	180	1460
6	679			16.10	820	1640	-1080
7	681			16.15	848	560	
8	683			16.20	854		
9	686			16.50	888		
10	687			17	903		
11	690			18	918		

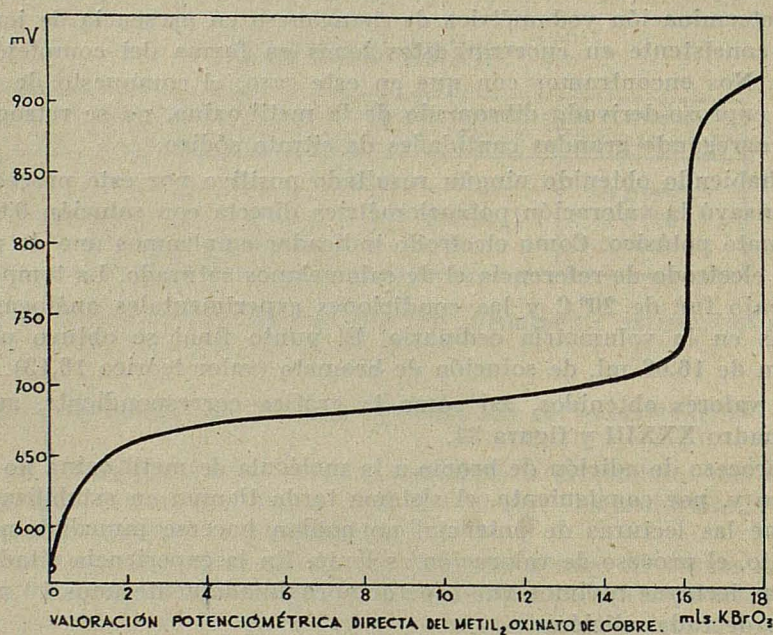


FIG. 34

dos gotas de rojo de metilo. Como se indicó en la página 00, el error cometido por la bromación del indicador, es despreciable. Seguidamente, adicionamos solución de bromato potásico 0,0999 N. hasta que desaparece el color del indicador y unos 5 ml. más en exceso. Aguardamos 2 minutos, añadimos 10 ml. de solución 0,1 N. de arsenito sódico y valoramos potenciométricamente el exceso de arsenito mediante la solución valorada de bromato potásico.

El punto de inflexión aparece para un consumo de 26,22 ml. de agente valorante (valor teórico, 26,14).

Los resultados obtenidos aparecen reseñados en el cuadro XXXIV y figura 35.

El salto de potencial es muy brusco, con lo que el punto final queda perfectamente marcado. El sistema se estabiliza inmediatamente y las lecturas son muy rápidas.

CUADRO XXXIV

mls. KBrO_3	mV	$\frac{\Delta mV}{\Delta ml}$	mls. KBrO_3	mV	$\frac{\Delta mV}{\Delta ml}$
21	601		26'10	610	20
22	602	1	26'15	611	20
23	602	0	26'20	613	40
24	603	1	26'25	848	4700
24'5	604	2	26'30	878	600
25	604	0	26'80	904	130
25'5	604	0	27	920	32
26	608	8	28	933	13
26'05	609	20	30	941	4

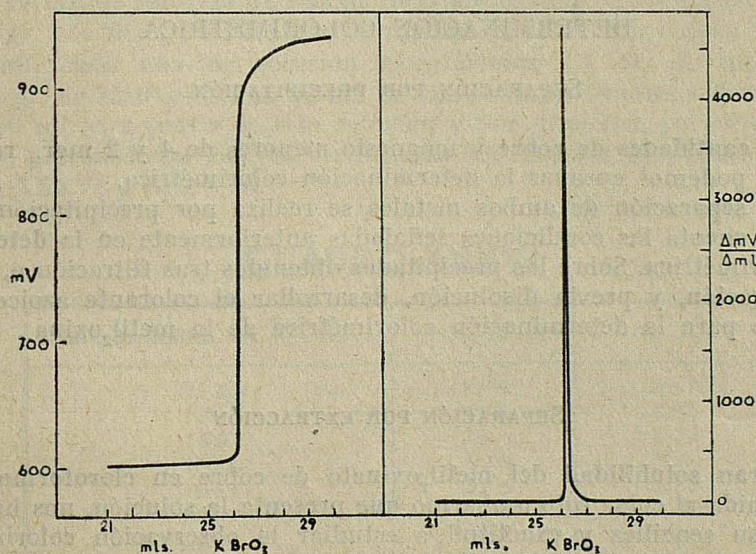


FIG. 35

Cada equivalente de la solución de bromato consumido en la bromación del metil₂oxinato de cobre corresponde a 7,946 gr. de cobre.

En el líquido filtrado, después de eliminar el metil₂oxinato de cobre, se precipita el de magnesio aumentando el pH por adición de hidróxido

amónico. Se filtra, se lava, se disuelve en ácido clorhídrico y valora bromatométricamente siguiendo la técnica dada en la página 116, para la determinación volumétrica de la metil₂oxina, ya que en este caso no existe ninguna anomalía que obligue a modificar el procedimiento.

Cada equivalente de bromato potásico consumido en la bromación del metil₂oxinato de magnesio corresponde a 3,04 gr. de magnesio.

CUADRO XXXV

GRS. DE COBRE EXISTENTES	M. EQUIV. DE $KBrO_3$ CONSUMIDOS	GRS. DE COBRE ENCONTRADOS	% DE ERROR	ERROR MEDIO
0'0128	1'619	0'01284	+ 0'5	+ 0'2 %
	1'628	0'01293	+ 1'0	
	1'599	0'01270	- 0'8	
GRS. DE COBRE EXISTENTES	M. EQUIV. DE $KBrO_3$ CONSUMIDOS	GRS. DE COBRE ENCONTRADOS	% DE ERROR	ERROR MEDIO
0'00488	1'625	0'00494	+ 1'2	+ 0'4 %
	1'597	0'00485	- 0'6	
	1'615	0'00491	+ 0'6	

DETERMINACION COLORIMETRICA

SEPARACIÓN POR PRECIPITACIÓN

Para cantidades de cobre y magnesio menores de 4 y 2 mgr., respectivamente podemos ensayar la determinación colorimétrica.

Si la separación de ambos metales se realiza por precipitación, basta tener en cuenta las condiciones señaladas anteriormente en la determinación gravimétrica. Sobre los precipitados obtenidos tras filtración o, mejor, centrifugación, y previa disolución, desarrollar el colorante azoico como se indicó para la determinación colorimétrica de la metil₂oxina.

SEPARACIÓN POR EXTRACCIÓN

La gran solubilidad del metil₂oxinato de cobre en cloroformo, página 00, unida al color rojo ambarino que presenta la solución, nos ha llevado por su sencillez y exactitud a estudiar la observación colorimétrica directa de los extractos clorofórmicos.

En el caso que estamos estudiando, las constantes de extracción de los complejos de cobre y magnesio difieren mucho entre sí (ver cuadro XXXI) y, por tanto, será factible la separación, máxime si se tiene en cuenta que el metil₂oxinato de magnesio hidratado es insoluble en cloroformo.

El método consiste en la extracción de una solución acuosa del problema a pH apropiado, con una solución clorofórmica de metil₂oxina, y en el

extracto clorofórmico observar la transmisión espectral para una longitud de onda determinada.

La solución patrón está formada por una mezcla de 10 ml. de una solución de sulfato de cobre que contiene 0,1067 gr. de cobre por litro, y 10 ml. de solución de cloruro de magnesio con un contenido de magnesio de 0,0980 gr./litro. Adicionamos 5 ml. de una solución tampón de pH 4-5 y sobre este volumen total de solución acuosa de 25 ml., colocado en un embudo de separación, verificamos la extracción clorofórmica de metil₂oxina 0,01 M. (0,0318 gr. de metil₂oxina en 20 ml. de cloroformo). La última extracción aparece incolora. Se reúnen los extractos clorofórmicos y se diluyen con más cloroformo hasta formar un volumen final de 50 ml.

Se trabaja con concentraciones de cobre de hasta 20 mgr./litro de cloroformo.

Las medidas colorimétricas fueron efectuadas con el fotocolorímetro de Leitz. Se empleó el filtro de 415 m μ , para el cual la absorción de luz es máxima.

En estas condiciones, la lectura que obtuvimos para la transmisión relativa, T %, del metil₂oxinato de cobre, fué de 17,5.

Curva de calibrado. — La obtuvimos colocando en un embudo de separación 10 ml. de solución de sulfato de cobre de concentración en cobre de 0,1067 gr. por litro, y extraemos totalmente el cobre con cuatro porciones de 5 ml. cada una de solución clorofórmica 0,1 M. de metil₂oxina. (0,0318 gr. de metil₂oxina en 20 ml. de cloroformo). Diluimos con cloroformo a 50 ml. y, a partir de esta solución y por dilución, preparamos una serie de patrones con los que verificamos las medidas que aparecen en el cuadro XXXVI y figura 36.

CUADRO XXXVI

CONC. DE COBRE EN μ /ml.	T %	$\alpha \cdot 10$
21'34	17'5	7'57
18'67	20'8	6'82
16'01	25	6'02
13'34	30'5	5'16
10'67	37'3	4'28
8'00	46'8	3'30
5'34	59'8	2'23
2'67	76'2	1'18

Al valor de la transmisión medida para nuestro problema (17,5) le corresponde en la curva de calibrado una concentración de 21,34 ml., es decir, 1,067 mgr. de cobre en el problema que corresponde exactamente a la cantidad puesta.

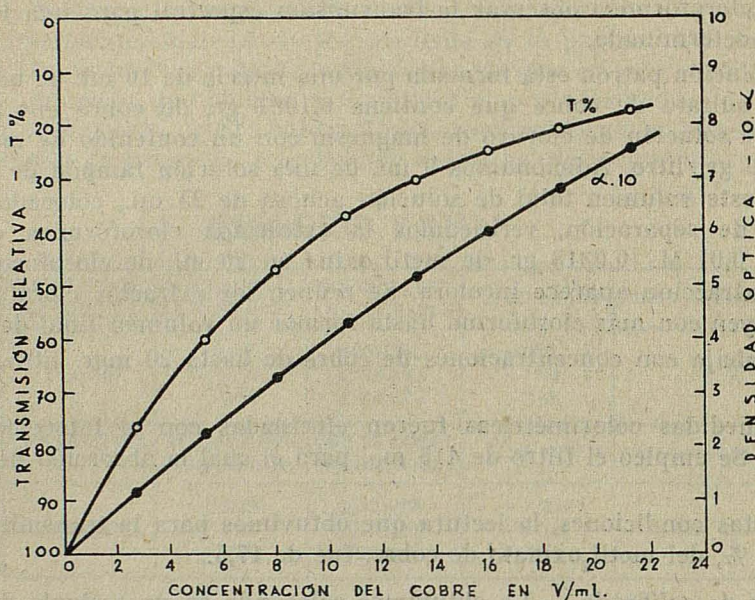


FIG. 36

Influencia del pH de la fase acuosa en la extracción del cobre.— Como en este caso la extracción no se efectúa sobre el metil₂oxinato de cobre ya formado, y tampoco se hace de una sola vez sino en varias veces por pequeñas porciones, hemos vuelto a estudiar la influencia del pH de la fase acuosa en la extracción cuantitativa del cobre.

Operamos de forma análoga a como indicábamos anteriormente, sin más variante que trabajar a distinto pH en la fase acuosa.

Las cantidades de cobre y magnesio de que se partió fueron las mismas, y los 5 ml. de solución tampón que se agregaban fueron sustituidos por 5 ml. de soluciones de distintos pH.

La extracción se lleva a cabo de la misma manera en cuatro veces, y el pH de la fase acuosa se mide después de la última extracción.

Los resultados obtenidos, aparecen resumidos en el cuadro XXXVII y figura 37.

De estos resultados se deduce que para un pH del orden de 2,7 puede extraerse totalmente el cobre de sus soluciones acuosas en presencia del magnesio. Es digno de señalar el hecho de que, en este caso, no interfiere el aluminio, caso de existir, por no reaccionar con la metil₂oxina y, en cambio, molestaría en el caso de emplear oxina, puesto que entre los oxinatos, los de cobre, hierro (III) y aluminio, son fácilmente solubles en cloroformo (29). De los metil₂oxinatos, solamente los de hierro (III), cobre y níquel son bastante solubles en cloroformo. (Véase cuadro XXXI).

CUADRO XXXVII

pH FASE ACUOSA	T %	$\alpha \cdot 10$	% DE COBRE EXTRAIDO.
0'76	98'2	0'08	0'5
1'92	99'5	0'02	0
2'29	86'2	0'64	6'5
2'46	53'8	2'69	30
2'63	22'8	6'42	81
2'77	17'8	7'50	99
2'82	17'8	7'50	99
3'46	17'5	7'57	100

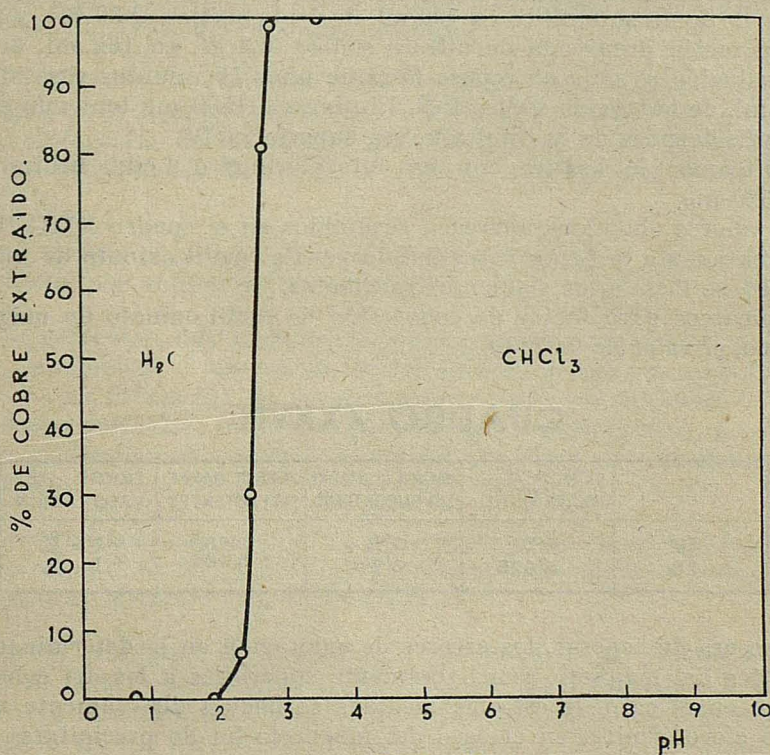


FIG. 37

Determinación colorimétrica del magnesio.—En la fase acuosa, una vez extraído el cobre, procedemos a determinar el magnesio. Para ello concentramos previamente la solución hasta un volumen de 10 a 20 ml. El

número de mMoles de magnesio existentes en los 10 ml. de la solución de cloruro de magnesio de que partimos, es aproximadamente de 0,04; por tanto, hemos de añadir 0,08 mMoles de metil₂oxina, más un ligero exceso para formar la precipitación. (Empleamos aproximadamente 0,02 gr. de metil₂oxina). A la solución calentada ligeramente a unos 50° C, añadimos 0,4 gr. de cloruro amónico y 1 ml. de solución acética de metil₂oxina (0,5 gr. de metil₂oxina en 25 ml. de ácido acético 2 N.). Adicionamos lentamente solución de hidróxido amónico 6 N. hasta viraje del indicador (una gota de o-cresoltaleína al 0,02 % en solución alcohólica) y un exceso de 10 ml. más. Se deja toda la noche y, antes de centrifugar o filtrar, se calienta hasta ebullición manteniendo el medio fuertemente amoniacal para favorecer la redisolución del exceso de metil₂oxina. Lavamos con cuatro porciones de 10 ml. cada una de hidróxido amónico 3 N. a la temperatura de ebullición. El precipitado se disuelve en 10 ml. de ácido clorhídrico N. y diluimos a 100 ml. Sobre una porción de 50 ml. desarrollamos el colorante azoico adicionando 2 ml. de solución acética de ácido sulfanílico (0,75 gr. de ácido sulfanílico en 100 ml. de ácido acético al 30 %), y 2 ml. de solución recién preparada de nitrato sódico (0,3 gr. en 100 ml. de agua).

La solución se deja en reposo durante unos 10 minutos y se alcaliniza con 10 ml. de hidróxido sódico 2 N. Diluimos a 1500 ml. teniendo presente que el pH, después de la dilución, sea superior a 10.

Verificamos la lectura con un fotocolorímetro Leitz, utilizando filtro de 520 mμ.

Los valores obtenidos aparecen resumidos en el cuadro XXXVIII, y teniendo en cuenta la curva de calibrado para el metil₂oxinato de magnesio, figura 10, se llega a los siguientes resultados.

Empleamos para factor de conversión de metil₂oxinato de magnesio a magnesio, el valor de 0,07139.

CUADRO XXXVIII

T %	CONC. DE Mg (MO ₂) ₂ EN V/ml	MGRS. DE MAGNE- SIO ENCONTRADO	MGRS. DE MAGNE- SIO EXISTENTES.	ERROR DE VALORACION
29	4'5	0'964	0'980	-1'6 %
28	4'625	0'990	0'980	+1 %

Como era de esperar, los errores de valoración en la determinación colorimétrica del magnesio son ligeramente superiores a los del cobre, pues mientras en el caso de éste las medidas se hacían directamente sobre el extracto clorofórmico, en el caso del magnesio ha de precipitarse previamente al estado de metil₂oxinato y desarrollar posteriormente el colorante azoico, con lo cual aumenta el número de manipulaciones y, con ellas, las posibilidades de error.

IX. — CONCLUSIONES

1.^a Hemos preparado metil₂.8quinolínol siguiendo la técnica propuesta por MERRITT y WALKER, presentando microfotografías de los cristales obtenidos por evaporación de su solución alcohólica. Determinamos el punto de fusión, 72° C, del producto obtenido.

2.^a Verificamos la reacción, dada por DOEBNER y V. MILLER, para el reconocimiento de la metil₂oxina con el ácido cloroplatínico, y acompañamos microfotografía de las agujas amarillas precipitadas. Comprobamos que dicho precipitado, desecado a 150° C, corresponde a la fórmula Pt(MOx')₄.

3.^a Se estudia el empleo del método bromatómico para determinar la metil₂oxina por volumetría de retroceso.

4.^a Se presentan dos métodos de determinación colorimétrica de metil₂oxina, fundándose el uno en la coloración que da con las sales férricas, y el otro en la formación de un colorante azoico, por copulación con el diazo benceno sulfónico. Para este segundo método obtenemos la curva de calibrado y estudiamos las variaciones del colorante con el tiempo y el pH del medio.

5.^a Determinamos la solubilidad de la metil₂oxina en agua ($2,3 \cdot 10^{-3}$ M.) y en cloroformo (2,93 M.) a 20° C, y el coeficiente de partición entre ambos disolventes a la misma temperatura (1270).

6.^a Se ha estudiado, experimental y teóricamente, la solubilidad y el fenómeno de la extracción de la metil₂oxina, por el cloroformo, en función del pH de la fase acuosa. Hemos encontrado que para valores comprendidos entre 5 y 10 la extracción es cuantitativa.

7.^o El estudio experimental de las propiedades acidimétricas, realizado por volumetría potenciométrica de neutralización con electrodo de vidrio, nos ha permitido determinar los valores de las constantes de ionización de la metil₂oxina ($K_a = 10^{-5,74}$ y $K_b = 10^{-9,74}$), y de aquí deducir que el pH de la solución acuosa saturada es de 7,74.

8.^a Un estudio potenciométrico de la precipitación del metil₂oxinato de magnesio nos ha permitido calcular su producto de solubilidad ($10^{-11,96}$).

9.^a Determinamos la distribución del metil₂oxinato de magnesio anhidro entre agua y cloroformo en función del pH de la fase acuosa, encontrando que para un intervalo de pH entre 3,5 y 12, queda totalmente extraído por el cloroformo. Calculamos su solubilidad en este disolvente y hallamos que es de $10^{-2,53}$ moles por litro.

10. Se hace un estudio de la determinación gravimétrica del magnesio al estado de metil₂oxinato en distintas condiciones, y se indica una técnica apropiada para la determinación del magnesio.

11. La volumetría potenciométrica de precipitación, con el electrodo de vidrio, nos ha permitido establecer el pH para el que se inicia la precipitación y el producto de solubilidad de los siguientes metil₂oxinatos: de cobre (pH de precipitación = 2,6; P. S. = $10^{-16,46}$), de cinc (pH de precipitación = 3,40, P. S. = $10^{-23,21}$), de hierro III (pH de precipitación = 2,84, P. S. = $10^{-38,20}$), de cobalto (pH de precipitación = 3,70, P. S. = $10^{-22,05}$), de cadmio (pH de precipitación = 3,80, P. S. = $10^{-21,68}$), de níquel (pH de precipitación = 4,11, P. S. = $10^{-20,50}$) y de manganeso (pH de precipitación = 4,8, P. S. = $10^{-17,78}$).

12. Por colorimetría hemos estudiado la influencia del pH en la distribución de los anteriores metil₂oxinatos entre agua y cloroformo y determinamos la solubilidad en el disolvente orgánico de dichos compuestos organometálicos anhidros.

13. Se estudia, teóricamente, la influencia del pH y de la concentración en metil₂oxina de la fase clorofórmica, en la extracción de iones metálicos, aplicando los resultados obtenidos a la determinación de los respectivos coeficientes de extracción de los metil₂oxinatos antes citados.

14. Los anteriores estudios nos han permitido deducir consecuencias teóricas para la separación de cationes por los métodos de precipitación y extracción. Se propone un método para la separación de cobre y magnesio empleando la metil₂oxina, por precipitación a pH adecuado y posterior determinación de ambos, por gravimetría y por volumetría.

15. También se propone una técnica de trabajo para la determinación colorimétrica de cobre y magnesio, previa separación de ambos por precipitación con la metil₂oxina y desarrollo posterior del colorante azoico sobre los precipitados obtenidos.

16. El metil₂oxinato de cobre es totalmente soluble en cloroformo a partir de un pH 4,5 (al igual que el de níquel) y en presencia de exceso de metil₂oxina, en la fase clorofórmica, la extracción es ya completa a partir del pH 2,7; en estas condiciones el ion magnesio se encuentra totalmente disuelto en la fase acuosa y, aunque se encontrase precipitado, lo habría

hecho en la forma hidratada que es insoluble en cloroformo. Las anteriores conclusiones nos han permitido proponer un método de determinación colorimétrica del cobre por extracción y medida directa del color en la fase clorofórmica, previa obtención de la correspondiente curva de calibrado. En la fase acuosa se puede determinar el magnesio por precipitación con metiloxina, al pH correspondiente, desarrollando el colorante azoico tras redisolución del precipitado obtenido.

Diciembre de 1951.

LABORATORIOS DE QUÍMICA ANALÍTICA
DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE ZARAGOZA

X.—BIBLIOGRAFIA

- (1) TSCHUGAEFF, L.—Ber. 38, 3520 (1905); Z. anorg. Chem. 46, 144 (1905).
- (2) FEIGL, F.—Anal. Chem., 21, 1298 (1949).
- (3) F. L. HAHN.—Z. angew. Chem., 39, 1198 (1926).
- (4) R. BERG.—J. prakt. Chem., 115, 178-85 (1927); C. A., 21, 1237 (1927).
- (5) MERRITT, L. L. Jr., y WALKER, J. K.—Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 387 (1944).
- (6) BERG, R.—“Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin (oxin) und seiner Derivate” Stuttgart, F. Enke (1938).
- (7) FEILG, F.—“Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions”. p. 182. New-York (1949).
- (8) FLAGG, J. F.—“Organic Reagents”. p. 158. New-York (1948).
- (9) SMIRNOFF, A.—Helv. Chim. Acta 4, 802 (1921).
- (10) WILLINK, H. T., y WIBAUT, J.—Rec. trav. chim., 54, 275 (1935).
- (11) WALLACH y WÜSTEN.—Ber., 16, 2010 (1883).
- (12) O. DOEBNER y W. v. MILLER.—Ber., 17, 1698, 1705 (1884).
- (13) PHILLIPS, J. P., ELBINGER, R. L., y MERRITT, L. L. Jr.—J. Am. Chem. Soc., 71, 3986 (1949).
- (14) HAUSCHOFER.—Z. Kr., 9, 527; Groth P., Ch. Kr., 5, 759; Beilstein., 21, 106-7 (1935).
- (15) KÖNIG.—Ber., 21, 883 (1888); Beilstein., 21, 106-7 (1935).
- (16) WELCHER, F. J.—“Organic Analytical Reagents”. V. I, p. 269, New-York (1947).
- (17) W. POETHKE.—Pharm. Zentralhalle 86, 2-12 (1947); Chem. Zentr. II, 928-9 (1947); C. A. 6113 (1949).
- (18) G. F. SMITH.—J. Am. Ceram. Soc. 29, 143-5 (1946); C. A. 4615 (1946).
- (19) K. TSUDA y S. SAKAMOTO.—J. Pharm. Soc. Japan 61, 217-20 (1941); C. A. 8819 (1950).
- (20) R. BELCHER.—Anal. Chim. Acta 3, 578-88 (1949).
- (21) GOTÔ.—J. Chem. Soc. Japan 59, 365, 625 (1938); Sc. Repts Tôhoku, 29, 1 (1949).
- (22) GOTÔ.—J. Chem. Soc. Japan 59, 797 (1938); Sc. Repts Tôhoku, 29, 446 (1940).
- (23) SCHULEK.—Z. anal. Chem., 102, 111 (1935).
(21, 22 y 23, res. en Charlot-Bezier. Meth. Mod. d'Anal. Quant. 60 (1949). Paris).
- (24) SAVIOLI, F.—Chimica e industria (Milán) 29, 206-7 (1947).
- (25) DUYCKAERTS, G.—Bull. soc. roy. sci. Liège 18, 152-5 (1949).
- (26) DUPUIS THÉRESE.—Anal. Chim. Acta., 4, 472-4 (1950).
- (27) J. P. PHILLIPS y F. J. O'HARA.—Anal. Chem., 23, 535-6 (1951).
- (28) E. B. SANDELL.—“Colorimetric Determination of Traces of Metals”. New-York. 116 (1950).
- (29) MOELLER, T.—Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 346-9 (1943).

- (30) GENTRY, C. H. R. y SHERRINGTON, L. G.—Analyst, 75, 17-21 (1950).
- (31) ALTEN, F.; WEILAND, H., y LOOFMANN, H.—Angew. Chem., 46, 668-9 (1933).
- (32) PHILLIPS, J. P. y MERRITT, L. L. JR.—J. Am. Chem. Soc., 71, 3984 (1949).
- (33) LACROIX, S.—Anal. Chim. Acta. 1, 260 (1947).
- (34) B. P. NICOLSKY y V. I. PARAMONOVA.—Z. Phys. Chem., 159, 47 (1932).
- (35) LACROIX, S.—Tesis pres. a la Fac. de Cienc. de la Univ. de Paris, 1948.
- (36) J. P. PHILLIPS y L. L. MERRITT JR.—J. Am. Chem. Soc., 70, 410 (1948).
- (37) J. J. FOX.—J. Chem. Soc., 97, 1119 (1910).
- (38) K. G. STONE y L. FRIEDMAN—J. Am. Chem. Soc., 69, 209 (1947).
- (39) W. KORDATZKI.—Manual para la medida práctica del pH" (1942).
- (40) H. T. S. BRITTON.—"Hydrogen Ions", London (1932).
- (41) S. GLASSTONE.—"An Introduction to Electrochemistry", p. 146, New York (1949).
- (42) C. H. R. GENTRY y L. G. SHERRINGTON.—Analyst, 71, 432 (1946).
- (43) L. P. BIEFELD y T. M. PATRICK.—Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 346 (1943).
- (44) I. M. KOLTHOFF y E. B. SONDELL.—J. Am. Chem. Soc., 63, 1906 (1941).
- (45) G. H. MORRISON.—Anal. Chem., 22, 1388 (1950).
- (46) H. V. MOYER y W. J. REMINGTON.—Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 212 (1938).
- (47) J. BERNAL y L. SERRANO.—An. Soc. Esp. Fis. y Quím., 47, 601 (1951).

AGUAS ESTANCADAS DE LA ZONA SANJURJO (ZARAGOZA)

por HORACIO MARCO MOLL

INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por objeto ir realizando un estudio, lo más completo posible, sobre las biocenosis de las aguas estancadas de la región aragonesa. Lo que en esta nota se refiere es la observación de las aguas estancadas, muy reducidas por cierto, del sector de Sanjurjo, que corresponde al término municipal de Garrapinillos (Zaragoza).

He de hacer notar que, en mis indagaciones por encontrar datos sobre trabajos realizados anteriormente sobre tal asunto, no he podido hallar datos concretos sobre ello, ya que los realizados son más bien de carácter monográfico y orientados exclusivamente al estudio de ciertas ramas de las Ciencias Naturales, como son, por un lado, el trabajo que sobre las Diatomeas de Aragón realizó DOSSET en el año 1888, y sobre las algas, especialmente del grupo de las Cianofíceas, el doctor GONZÁLEZ GUERRERO en diversos trabajos y, actualmente, lo realizado por el doctor CÁMARA NIÑO sobre la Algología de las aguas minerales de diversas localidades de la región aragonesa, y los estudios que actualmente realiza MARGALEF sobre las biocenosis de las aguas dulces, estudios estos últimos que se refieren exclusivamente a la región catalana.

La investigación de la fauna y flora de las aguas dulces ha sido objeto de múltiples estudios, no sólo en España, sino en el mundo entero, por la importancia que supone el aumentar en lo posible el número de especies que habitan en tales medios, tanto en el aspecto botánico como en el zoológico, así como el poder estudiar las relaciones que existen entre el medio biocénótico, como son la temperatura, carácter del suelo, el cual determina un reflejo sobre las características mineralógicas de las aguas que soportan y que, por tal motivo, explican su fauna y flora, así como en la extensión de las citadas aguas y profundidad de las mismas.

CARACTERES ZOOLOGICOS

Las charcas que han sido sometidas a observación nos muestran una fauna que, en el fondo, no difiere gran cosa de lo común a todas ellas.

Se aprecia la existencia de protozoos, siendo abundantes las especies pertenecientes al género *Paramoecium*.

Muy numerosa es la representación de Entomostráceos, hallándose en cantidades que, en realidad, infestan estas aguas el género *Cypris* sp. y *Cypridina* sp.

Dentro de los Nematelmintos he observado dos formas notables, cuyas figuras podemos apreciar en la lámina I. Estos Nematelmintos corresponden a las formas libres, de las cuales hasta el momento actual no han sido estudiados en España. Por el reducido material bibliográfico que se tiene en este laboratorio sobre este tipo de formas, he podido sacar en conclusión que se trata del género *Aporcelaimus*, lám. I (fig. a, b y c), y la otra del género *Mononchus*, lám. I (figs. d, e y f), no pudiendo precisar si se trata de especies nuevas, típicas de la región aragonesa, o bien de formas ya identificadas en el extranjero.

CARACTERES BOTANICOS

En el aspecto botánico se nos muestra una mayor riqueza de formas que en el zoológico.

Llevando un cierto orden, analizaremos en primer lugar la representación de las Cianofíceas o algas azules que existen en las aguas objeto de estudio.

ORDEN CHROOCOCCALES

GEN. CHROOCOCCUS (NAGELI). — De este género he hallado una especie no identificada, en colonias bicelulares, de protoplasma verde azulado, con membrana gruesa, en la que se aprecia una fina estratificación. Se hallan en estas aguas en cantidades apreciables.

GEN. GLOEOCAPSA (KÜTZ). — Especie igualmente no identificada, bastante rara, en formas coloniales por lo general bicelulares.

GEN. MERISMOPEDIUM (MEYEN). — En estas aguas he encontrado varias especies que, por falta de documentación adecuada, no me ha sido posible identificar; en las figuras 2 y 11 de la lámina V, y en la figura 4 de la lámina VI, pueden apreciarse estos cenobios de tipo tabular, siendo muy probable que el de esta última figura sea el *Merismopedium punctatum* (Meyen).

ORDEN HORMOGONIALES

Fam. Oscillatoriaceae

GEN. SPIRULINA (TURPIN). — *S. maior* (Kütz). — Esta forma la podemos apreciar en la lámina III (fig. 5) y en la lámina V (fig. 17). Se presenta en tricomas de 2 micras de ancho; el número de espinas es bastante considerable, siendo la distancia entre espira, de 1,5 micras. Aparecen tales tricomas con un color azulverdoso peculiar.

GEN. OSCILLATORIA (VAUCHER). — *O. tenuis* (Ag). — Esta especie la

vemos en la lámina V (fig. 14), mostrándose en tricomas gruesos de 4 micras de ancho, no siendo muy abundantes en estas aguas.

GEN. PHORMIDIUM (Kütz). — *P. angustifolium* (West.). — Bastante rara, representada en la lámina V (fig. 3).

Estas son las únicas formas de Cianofíceas halladas en las aguas de Sanjurjo, por lo que las condiciones, bien climáticas o bien de otra índole biocenótica, no deben por ello permitir un desarrollo considerable de esas algas azules.

Analicemos a continuación las formas que se presentan, correspondientes al grupo de las Diatomáceas.

Fam. Naviculacea

GEN. NAVICULA (Bory). — *N. chryptocephala* (Kütz). Lámina V (figura 16). Los ejemplares observados miden unas 4 micras de longitud con los extremos ligeramente rostrados. La cita Dosset en su Sinopsis como muy abundante en el Moncayo; también es citada su presencia en las aguas bicarbonatadas de Alhama de Aragón, por CÁMARA (5).

N. rhynchocephala (Kütz). Lámina V (fig. 4). Aquí las especies se diferencian de la forma anterior por tener los extremos más marcadamente rostrados y siendo su longitud de unas 5 micras. Como se aprecia en la figura, es particular la disposición del pigmento, que se encuentra localizado en un cloroplasto de forma muy particular. Dosset (11) la cita abundante en el Barranco de las Canales, en María.

N. viridis (Kütz). Lámina V (fig. 27). La talla de las formas existentes en estas aguas es de 1,5 a 2 micras de longitud, de forma elipsoidal, más bien alargada, con cloroplastos circulares de un fuerte color verde. Dosset la cita en todas las charcas y balsas de Zaragoza.

N. elliptica (Kütz). Lámina V (fig. 9). Su longitud es de 30 micras, con dos cloroplastos verdeparduzcos, alargados, colocados parietalmente, y dos de tipo ovalado en posición central, como se puede apreciar en la figura indicada. Dosset la encuentra en toda la región aragonesa, pero en especial es abundante en las aguas de Alhama de Aragón.

N. costulata (Gr.). Lámina V (fig. 8). Los ejemplares observados miden alrededor de unas 25 micras de longitud, son bastante raros en estas aguas, manifestando una finísima estriación transversal, y con rafe central bien manifesto. Cloroplastos en número de tres, forma irregular y teñidos de un color verdeamarillento. Esta especie no aparece citada por Dosset.

N. sphaerophora (Kütz). Lámina V (fig. 24). Las dimensiones de esta especie son de 130 micras de largo, por unas 30 de ancho. El endocromo aparece dispuesto en una sola lámina. Abundante en todo Aragón, pero en especial en la Fuente del Berro, según Dosset.

N. iridis (Ehb.). Lámina V (fig. 15). Con 60 micras de largo y provista de tres cloroplastos, dos largos y uno central esferoidal. La especie tipo no la cita Dosset, sino diversas variedades.

N. apiculata (Grün.). Lámina II (fig. 5). No aparece citada por Dosset en ninguna zona aragonesa.

N. serians (Breb.). Lámina V (fig. 12). Aparece con dos cloroplastos laterales de gran tamaño.

N. oblonga (Kütz.). Lámina V (fig. 10). En ejemplares de 40 micras de largo por 4 de ancho con tres cloroplastos. La cita DOSSET como muy abundante en las charcas y balsas de todo Aragón.

GEN. PLEUROSIGMA (W. SM.). — *P. nodiferum* (Gr.). Lámina II (figs. 1 y 2). Especie sumamente abundante de unas 100 micras de longitud, con finas estriaciones longitudinales. El endocromo se halla repartido en cloroplastos esféricos dispuestos parietalmente, como se aprecia en la figura 2 (lámina II).

Fam. Cymbellaceae

GEN. CYMBELLA (Kütz.). — *C. cymbiformis* (Ehr.). Lámina II (fig. 3) y lámina V (fig. 21). Con una longitud de 300 micras por 60 de ancho, muy abundante en estas aguas. Es citada por CÁMARA (4) en las aguas de La Junquera (Zaragoza). DOSSET la cita como muy común en todas las aguas.

Fam. Gomphonemaceae

GEN. GOMPHONEMA (AG.). — *G. geminatum* (Kütz.). Lámina II (fig. 6). Esta forma la he encontrado en muy raros ejemplares, siendo citada por DOSSET en Panticosa.

Fam. Achnanthaceae

GEN. ACHNANTES (BORY). — *A. lanceolata* (Grun). Lámina V (fig. 7). Esta especie se nos presenta de 26 micras de largo con un cloroplasto que tiene la forma de una hache. DOSSET la encuentra muy abundante en Panticosa.

Fam. Epithemiaceae

GEN. EPHITEMIA (BRÉB.). — *E. sp.* Lámina V (fig. 13). Especie no identificada de 26 micras de largo, no muy abundante en estas aguas.

Fam. Surirellaceae

GEN. SURIRELLA (TURP.). — *S. ovalis* (Breb.). Lámina II (fig. 4) y lámina V (fig. 26). Longitud de 150 micras por 60 en su parte más ancha. Cloroplastos más o menos esferoidales, en número muy limitado, de color verde amarillento.

GEN. PODOCYSTIS (KÜTZ.). — *Podocystis sp.* Lámina V (fig. 1). Con una longitud de 20 micras de largo, por 1 micra en la parte más ancha. Bastante rara en estas aguas.

GEN. CYMATOPLEURA (W. SM.). — *C. solea* (Breb.). Lámina V (fig. 19) y lámina VI (fig. 3). Muy poco abundante en estas aguas. Longitud de 480 micras. En la porción central se aprecia una gran masa de cloroplastos esferoidales fuertemente coloreados de un verde ligeramente parduzco.

C. constricta (Meister). Lámina V (fig. 18), con una longitud de 119 micras, forma poco abundante.

Fam. Melosiraceae

GEN. MELOSIRA (AG.).—*M. varians* (Ag.). Lámina III (fig. 4). Poco abundante, de color verde pardo.

Fam. Nitzschiaceae

GEN. SYNEDRA (EHB.).—*S. ulna* (Ehr.) var. *longissima*. Lámina V (figura 20). Su longitud es considerable, alcanzando sus formas 630 a 650 micras de largo por 25 de ancho. Manifiesta una fina estriación transversal, con los extremos ligeramente capitados. Cloroplastos verdosos, de forma irregular, desigualmente esparcidos a lo largo. La cita DOSSET como muy abundante en toda la región de Aragón.

Synedra sp. Lámina VI (fig. 2). Especie no identificada.

GEN. NITZSCHIA (Hassal). *N. filiformis* (W. Sm.). Lámina VI (fig. 5). Bastante abundante en estas aguas.

Todas estas formas son las que se presentan en las aguas que han sido objeto de estudio. Vamos a ver a continuación las formas representativas de las Clorofíceas.

Fam. Hydrodictyaceae

GEN. PEDIASTRUM (MEYEN).—*Pediastrum Sanjurjo* (especie nova). Lámina III (fig. 2) y lámina VI (fig. 1). La forma más próxima a ésta es el *Pediastrum birradiatum* (Meyen), que se presenta en formas coloniales que obedecen a la expresión de $1 + 6 + 11 + 16$, mientras que la especie hallada en Sanjurjo son colonias de 32 individuos que obedecen a la expresión: $1 + 5 + 11 + 15$. La célula central es pentagonal, las situadas en las capas 2.^a y 3.^a son de contorno exagonal, mientras que las células que ocupan una posición periférica presentan cada una dos dientes, que da a toda la periferia del cenobio un aspecto dentado. Cada célula periférica presenta dos prolongaciones coincidentes con la formación dentada. Esta especie tiene los cenobios de 360 micras de diámetro, y las células que lo integran miden unas 60 micras.

Fam. Coelastraceae

GEN. SCENEDESMUS (MEYEN).—*S. caudatus* (Sen.). Lámina IV (figura 6). En colonias tetracelulares de 96 micras de largo por 36 de ancho. Se desplazan de una forma particular, provocada por la presencia de cuatro flagelos. En la fig. 6 y 6 bis, de la lámina citada, apreciamos en la primera el aspecto que toma la colonia cuando se encuentra en reposo, mientras que en la figura 6 bis aparece en el instante en que comienza a desplazarse.

Entre el grupo de las Cojugadas se han podido observar las formas que cito a continuación:

Fam. Desmidiaceae

GEN. COSMARIUM (CORDA) LIND. — *C. didymoprotupsum* (West.). Lámina III (fig. 1). Especie que se nos presenta con un tamaño de 120 micras en total, que corresponde a cada célula 60 micras. No es muy abundante.

GEN. CLOSTERIUM (NITZSCH). — De este género he apreciado algunas formas, cuya especie no me ha sido posible identificar.

Fam. Zygnemataceae

GEN. SPYROGIRA (LINK). — *S. tenuissima*. Lámina III (fig. 3 a) y lámina IV (fig. 2). Se presenta en filamentos muy aislados, poco frecuentes, de células sumamente alargadas, de 600 micras de largo por 144 de ancho. Los cloroplastos son acintados y colocados helicoidalmente.

Spyrogira sp. Lámina IV (fig. 4). — Esta especie, no identificada, es muy abundante en estas aguas. Se presenta en filamentos de células que miden unas 1.080 micras de longitud por 156 micras de ancho, con dos series de cloroplastos dispuestos helicoidalmente, pero entrecruzados en forma de cadeneta.

GEN. ZYGNEMA (AG.) DE BARY. — *Z. pectinatum* (de Bary). Lámina III (figura 3, b) y lámina IV (fig. 4). Se presenta en filamentos muy aislados. Sus células tienen una longitud de 270 micras por 190 micras de ancho. En el interior de las mismas llevan dos cloroplastos que tienen la forma de una roseta y de un fuerte color verde.

Zygnema sp. Lámina IV (fig. 1). Son filamentos con células rectangulares, de 360 micras de largo por 190 micras de ancho. En el interior de dichas células hay un cloroplasto estrangulado en su parte central, mientras que en los extremos se manifiestan típicamente estrellados.

RESUMEN

De lo citado en esta nota referente a los seres que habitan las aguas temporales de la zona de Sanjurjo (Zaragoza), vemos que la representación de algas típicas son las Diatomeas, de las cuales es probable que entre ellas existan algunas formas que sean nuevas, pero que por falta de medios no he podido identificar. Cito como especie nueva el *Pediastrum Sanjurjum*.

LABORATORIO DE BIOLOGÍA DE LA FACULTAD
DE CIENCIAS DE ZARAGOZA

BIBLIOGRAFIA

- (1) AZPEITIA MOROS, F. 1911. — *La Diatomología española en los comienzos del siglo XX*. Madrid.
- (2) ALLORGE, P et MANGUIN, E. 1941. — *Algues d'eau douce des Pyrénées basques*. Bull. Soc. Bot. France, vol. 88, págs. 159-191.
- (3) BRAUER, A. — *Die Susswasserfauna Deutschlands*. Heft 15, Nematodes, Mermithidae und Gordiidae.
- (4) CÁMARA NIÑO, F. 1948-49. — *Estudios sobre la flora de las aguas minerales*. Anales Jardín Botánico de Madrid. Tomo IX, págs. 129-258.
- (5) CÁMARA NIÑO, F. 1951. — *Diatomeas de las aguas minerales de Aragón*. Rev. Acad. de Cienc. Zaragoza. Tomo VI, fasc. 1, págs. 103-116.
- (6) COMÈRE, J. 1892. — *Diatomées du Bassin sous-pyrénéen*. Paris.
- (7) COMÈRE, J. 1901. — *Note sur quelques diatomées recoltées à Saint Jean de Luz (Basses Pyrénées)*. Bull. Soc. Bot. France. Vol. 48, págs. 17-25.
- (8) COMÈRE, J. 1895. — *Les Diatomées des Pyrénées*. Paris.
- (9) COMÈRE, J. 1929. — *Les associations algologiques du pays touloussin et des Pyrénées centrales*. Bull. Soc. His. Nat. Toulouse. Vol. 58, págs. 125-36.
- (10) COUPIN, H. — *Album General des Cryptogames*. Paris. Tomo I.
- (11) DOSSET y MONZÓN, J. A. 1888. — *Datos para la sinopsis de las Diatomeas de Aragón*.
- (12) FREMY, P. 122. — *Especies nouvelles pour la flore algologique des Pyrénées*. Bull. Soc. Linn. Normandie.
- (13) GONZÁLEZ GUERRERO, P. 1927. — *Contribución al conocimiento ficológico del Pirineo español*. Bol. Real Soc. Hist. Nat. Vol. 27, págs. 343-346.
- (14) GONZÁLEZ GUERRERO, P. 1933. — *Mezclas botánicas*. Bol. Soc. Esp. de Hist. Nat. Tomo XXXIII, págs. 139-144.
- (15) HUSTEDT, F. 1938. — *Diatomeen aus den Pyrenäen*. Ber. deutsch. Bot. Ges. Vol. 56, págs. 543-572.
- (16) MARGALEF, R. 1946. — *Aportación al estudio de la fauna y flora Vasco Navarra (Sierra Aralar)*. Est. Est. Pirenaicos Cons. Sup. Inv. Cient.
- (17) MARGALEF, R. — 1948. *Flora, fauna y comunidades bióticas de las aguas dulces del Pirineo de la Cerdaña*. Monografías Est. Est. Pirenaicos. Cons. Sup. Inves. Cient. Zaragoza.
- (18) PELLETAN, J. 1888. — *Les Diatomées*. Paris.
- (19) DE PUYMALY, A. 1921. — *Contribution à la flore algologique des Pyrénées*. Bull. Soc. Bot. France. Vol. 68, págs. 188-202.
- (20) RODRÍGUEZ FEMENÍAS, J. 1894. — *Algas de Panticosa*. Anales Soc. Esp. Hist. Nat. Vol. 23, págs. 38-39.
- (21) SECALL, J. 1894. — *Diatomeas de San Lorenzo del Escorial*. Madrid.
- (22) TRUAN y LUARD, A. 1884-85. — *Ensayo sobre la sinopsis de las diatomeas de Asturias*. Anal. Soc. Esp. Hist. Nat. Vol. 13, págs. 1-58; 14, 59-76.
- (23) HEURCK, van. 1880-84. — *Synopsis des Diatomées de Belgique*. Anvers.
- (24) WILDEMAN, E. 1895. — *Catalogue de la Flore Algologique de la Suisse*. Bruselas.

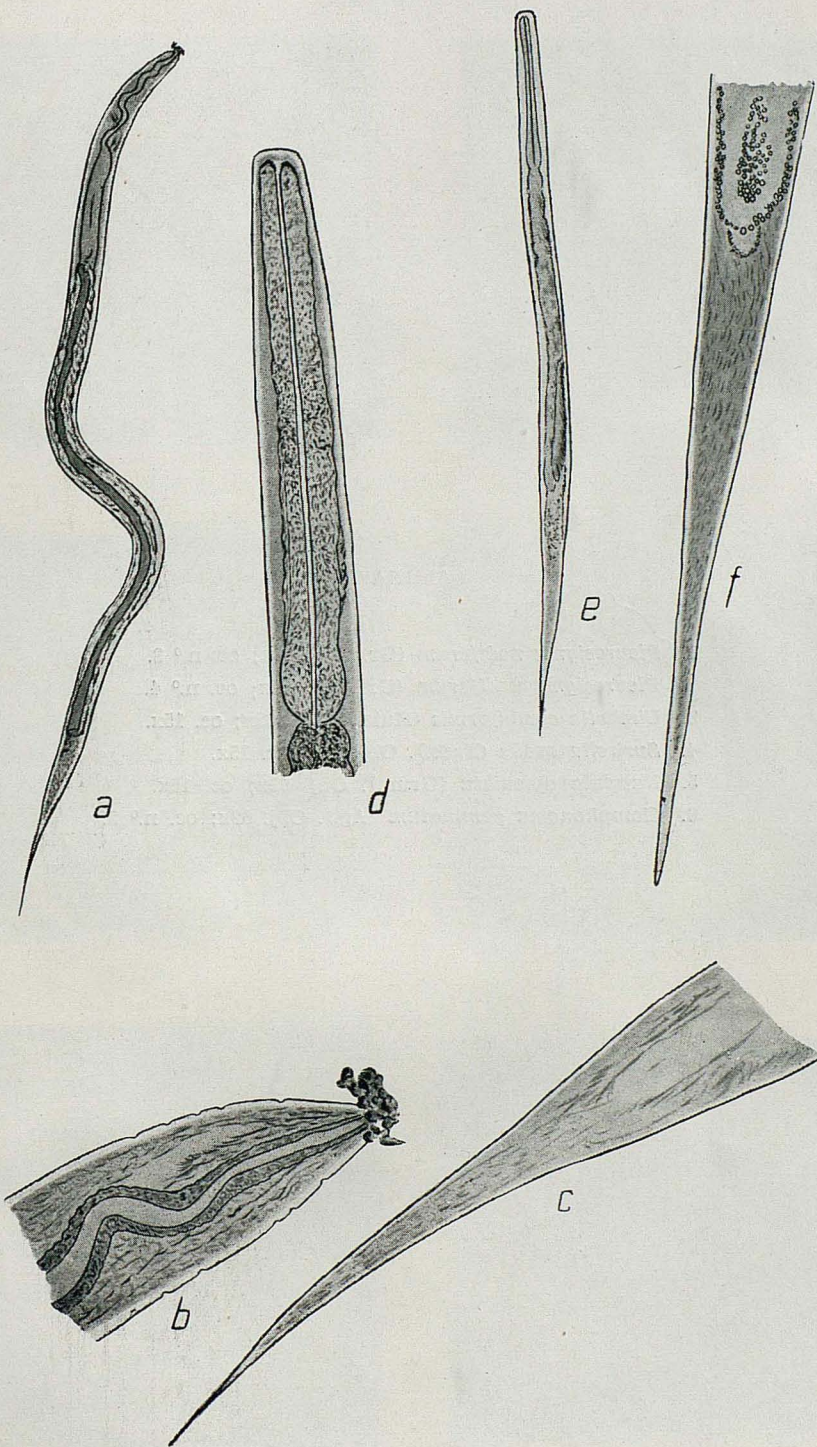
LAMINA I

- a. *Aporcelaimus* sp, observado con obj. n.º 3 y oc. 4 (100x).
- b y c. *Aporcelaimus* sp, detalles respectivamente de la parte anterior y posterior del cuerpo, bajo obj. 6 y oc. n.º 4 (650x).
- d. *Mononchus* sp, observado bajo obj. 3 y oc. 15x (150x).
- e y f. *Mononchus* sp, detalles de la parte anterior y posterior del cuerpo, bajo obj. 6 y oc. 4 (650x).

Todos estos dibujos han sido realizados con la cámara clara de Leitz y papel al nivel de la mesa.

Reproducción 2/3 del original.

LAMINA I



LAMINA II

1. *Pleurosigma nodiferum* (Gr.) obj. 62x; oc. n.º 3.
2. *Pleurosigma nodiferum* (Gr.) obj. 62x; oc. n.º 4.
3. *Cimbella cymbiformis* (Kutz.). Obj. 62x; oc. 15x.
4. *Surirella ovalis* (Breb.). Obj. 62x; oc. 15x.
5. *Navicula apiculata* (Grun.). Obj. 62x; oc. 15x.
6. *Gomphonema geminatum* (Ag.). Obj. 62x; oc. n.º 2.

LAMINA II

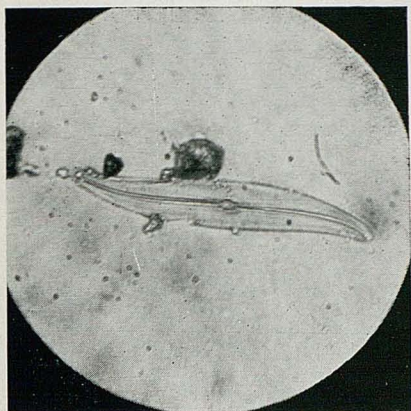


FIG. 1

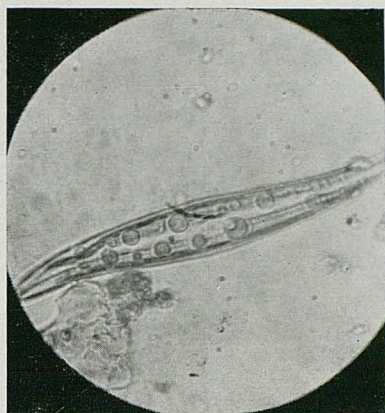


FIG. 2

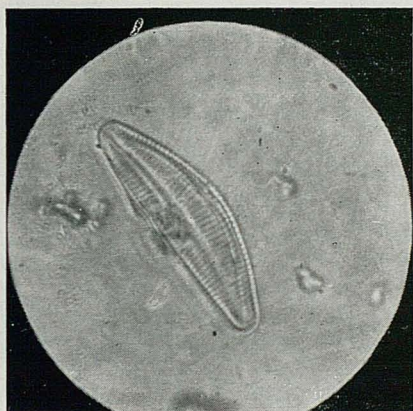


FIG. 3

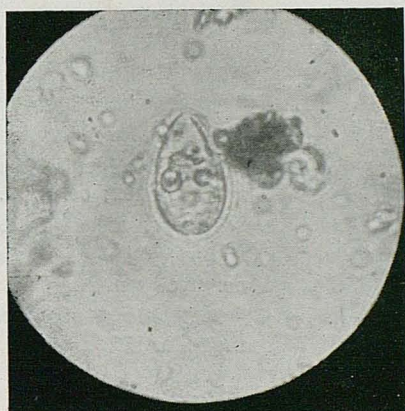


FIG. 4

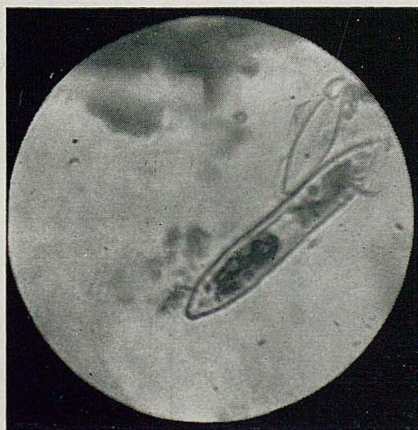


FIG. 5

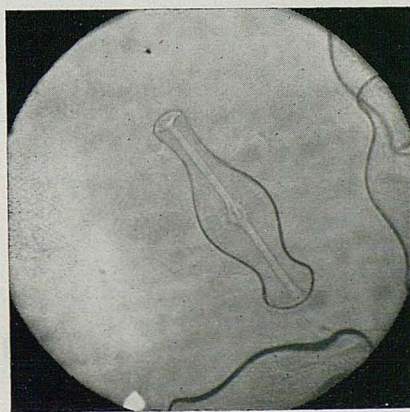


FIG. 6

LAMINA III

1. *Cosmarium didymoprotupsum* (West.). Obj. 62x; oc. 15x.
2. *Pediastrum Sanjurjum* (especie nova). Ob. 10x; oc. n.º 4.
3. (a) *Spyrogira tenuissima*; (b) *Zygnema pectinatum* (de Barry). Obj. 10x; oc. n.º 3.
4. *Melosira varians* (Ag.). Obj. 10x; oc. 15x.
5. (a) *Spirulina maior* (Kutz.); (b) *Epithemia* sp. (Obj. n.º 6; oc. 15x).
6. (a) *Cyclotella Meneghiana* (Kutz.); (b) *Navicula* sp. Obj. n.º 6; oc. 15x.

LAMINA III

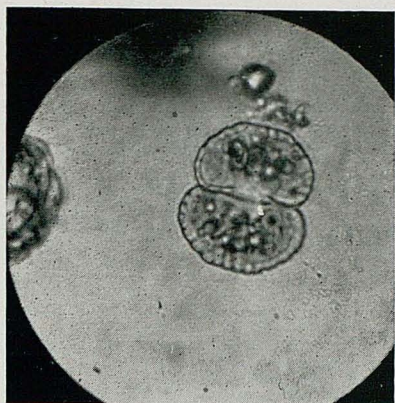


FIG. 1

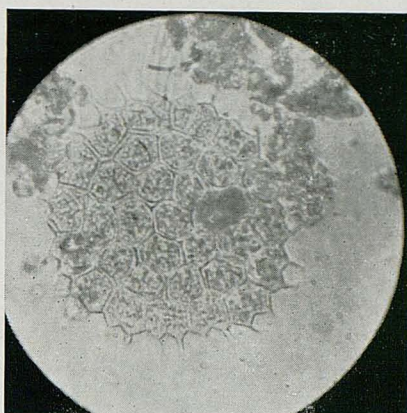


FIG. 2

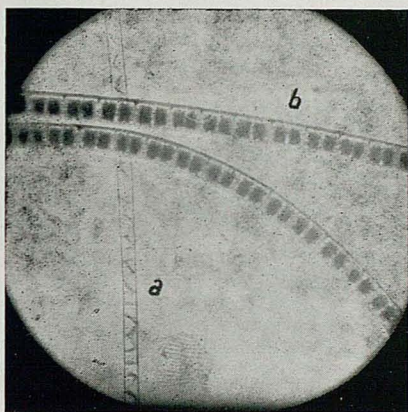


FIG. 3

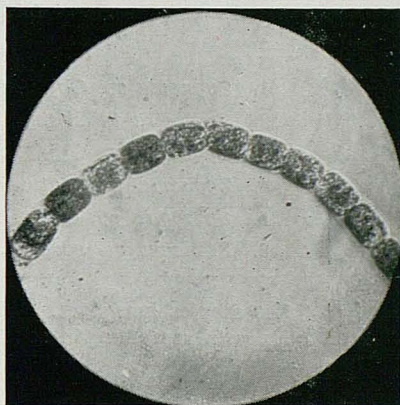


FIG. 4

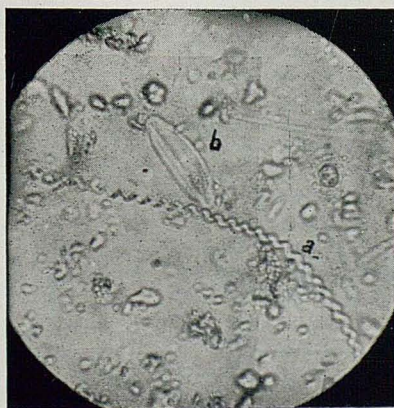


FIG. 5

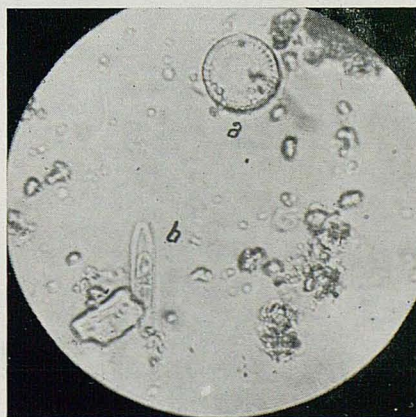


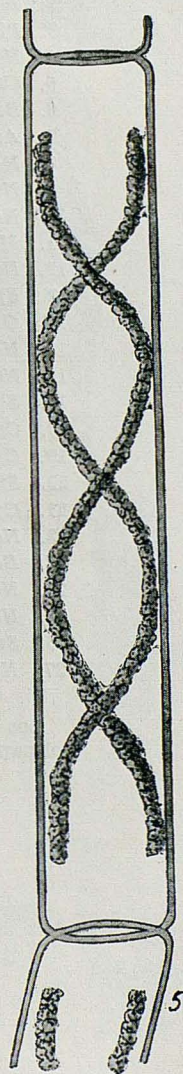
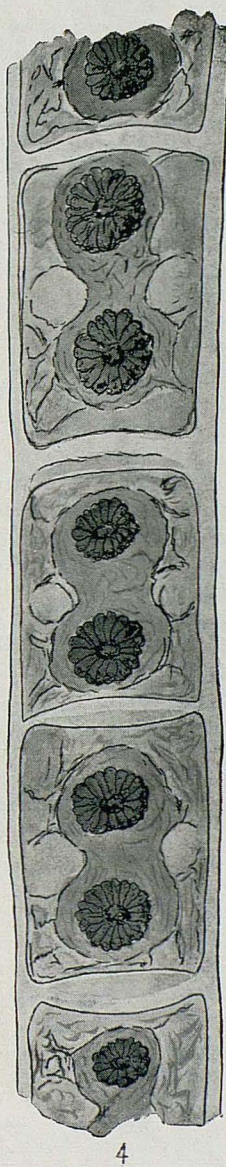
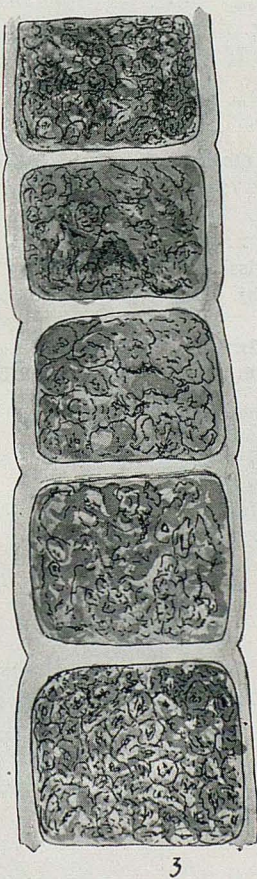
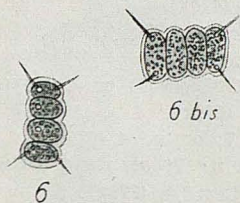
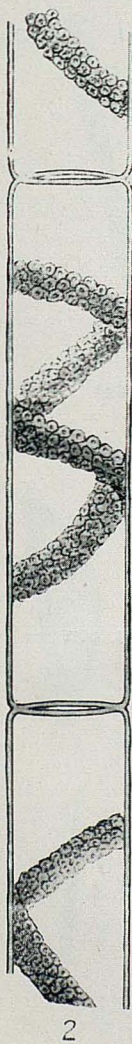
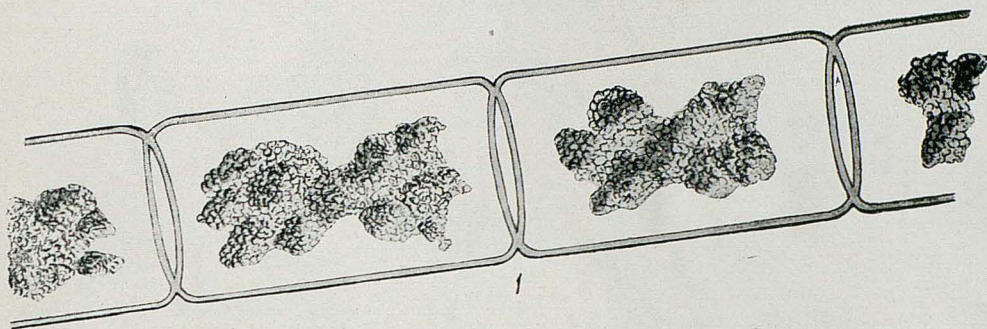
FIG. 6

LAMINA IV

1. *Zygnema* sp. Obj. 62x; oc. 10x.
2. *Spyrogira tenuissima*. Obj. 10 x; oc 10x.
3. *Zygnema* sp. Obj. 42x; oc 10x.
4. *Zygnema pectinatum* (de Bary). Obj. 42x; oc. 10x.
5. *Spyrogira* sp. Obj. 62x; oc. 10x.
6. *Scenedesmus caudatus* (Sen.). Obj. 62x; oc. 10x.

Los dibujos han sido realizados mediante la cámara clara de Leitz y la reproducción son los 2/3 del original.

LAMINA IV

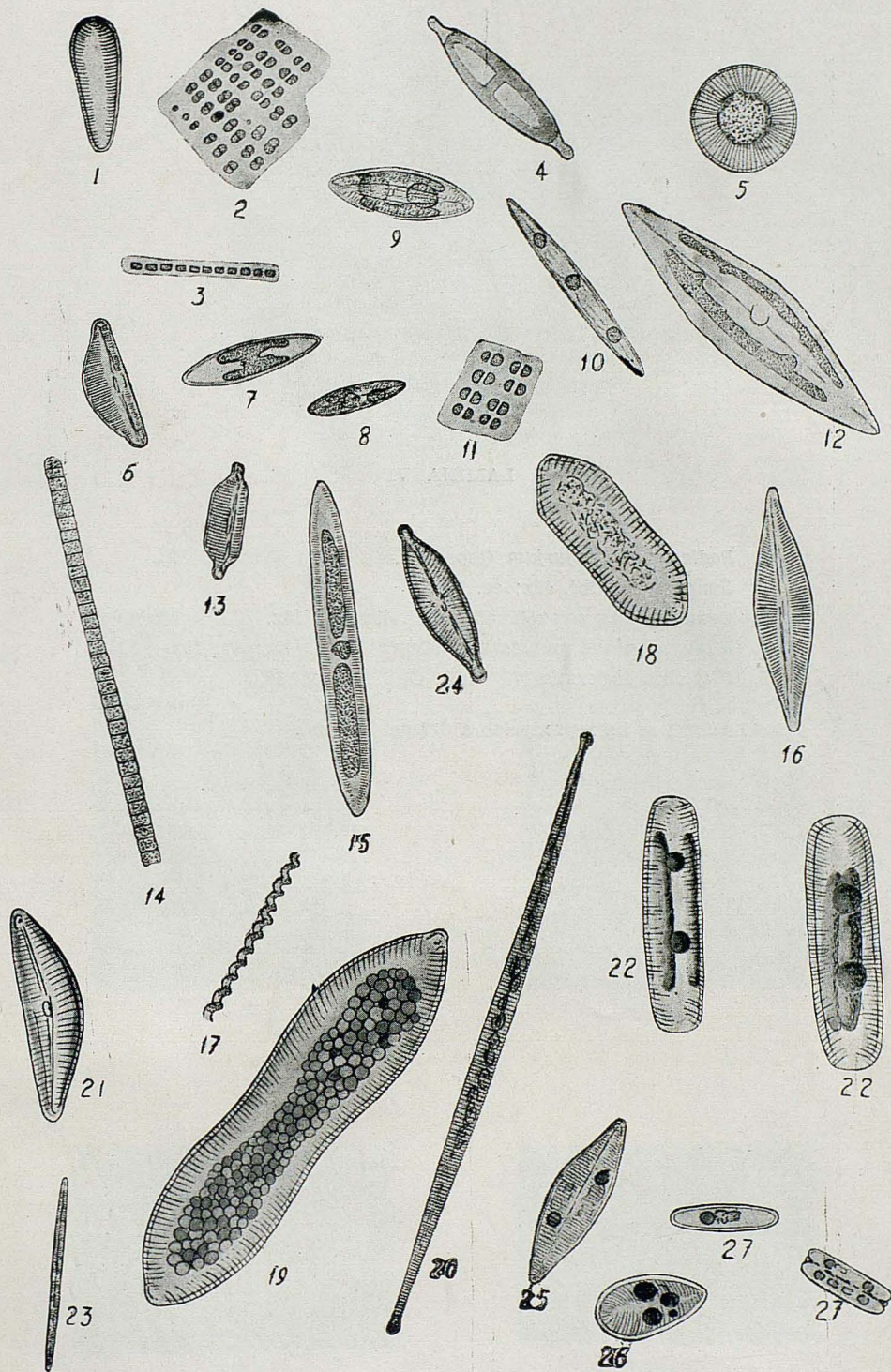


LAMINA V

1. *Podocystes* sp. Obj. n.º 7; oct. n.º 4 (420x).
2. *Merismopedium* sp. Obj. n.º 7; oc. n.º 4 (675x).
3. *Phormidium angustissimum* (West.).
4. *Navicula rhynchocephala* (Kutz.). Obj. n.º 6; oc. n.º 4 (420x).
5. *Cyclotella* sp. Obj. n.º 7; oc. n.º 4 (675x).
6. *Encyonema gracile* (Ehr.). Obj. n.º 7; oc. n.º 4 (675x).
7. *Achnantes lanceolata* (Grun.). Obj. n.º 7; oc. n.º 4 (675x).
8. *Navicula costulata* (Gr.). Obj. n.º 7; n.º 4 (675x).
9. *Navicula elliptica* (Kz.). Obj. n.º 7; oc. n.º 4 (675x).
10. *Navicula oblonga* (Kutz.).
11. *Merismopedium* sp. Obj. n.º 7; oc. n.º 4 (675x).
12. *Navicula serians* (Breb.). Obj. n.º 7; oc. 15x (1000x).
13. *Epithemia* sp.
14. *Oscillatoria tenuis* (Ag.). Obj. n.º 7; oc. n.º 4 (675x).
15. *Navicula iridis* (Ehb.).
16. *Navicula chryptocephala* (Kutz.). Obj. n.º 7; oc. n.º 4 (675x).
17. *Spirulina major* (Kutz.). Obj. n.º 7; oc. n.º 4 (675x).
18. *Cymatopleura constricta* (Meister).
19. *Cymatopleura solea* (Breb.). Obj. n.º 7; oc. n.º 4 (675x).
20. *Synedra ulna* (Nitzsch.) var. *longissima*. Obj. 62x, oc. n.º 4 (620x).
21. *Cymbella cymbiformis* (Kutz.). Obj. 62x; oc. n.º 4 (620x).
22. *Navicula* sp.
23. *Bacillaria socialis* (Greg.). Obj. 62x; oc. n.º 4 (620x).
24. *Navicula sphaerophora* (Kutz.). Obj. n.º 7; oc. n.º 4 (675x).
25. *Navicula* sp.
26. *Surirella ovalis* (Breb.). Obj. 62x; oc. n.º 4 (620x).
27. *Navicula viridis* (Kutz.). Obj. 62x; oc. n.º 4 (620x).

Los dibujos han sido realizados mediante la cámara clara de Leitz, con el papel al nivel de la mesa. Reproducción 2/3 del original.

LAMINA V



LAMINA VI

1. *Pediastrum Sanjurjum* (especie nova). Obj. 62x; oc. 10x.
2. *Synedra* sp. Obj. 42x; oc. 10x.
3. *Cymatopleura solea* (Breb.). Obj. 42x; oc. 15x.
4. *Merismopedium punctatum* (Meyen). Obj. 42x; oc. 15x.
5. *Nitzschia filiformis* (W. Sm.). Obj. 42x; oc. 15x.

La fig. 1 se ha reproducido a 6/7 del original.

LAMINA VI

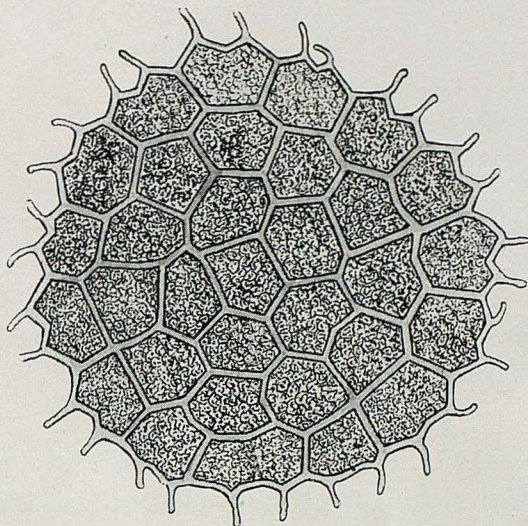


FIG. 1

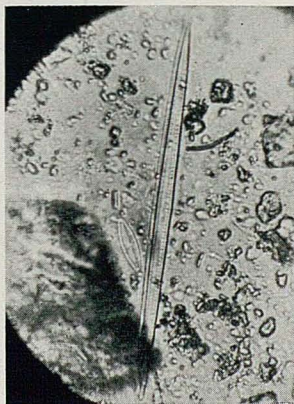


FIG. 2

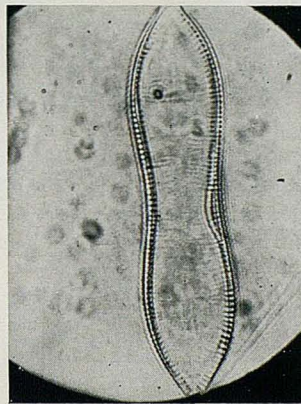


FIG. 3



FIG. 4

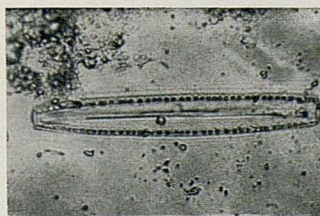


FIG. 5