

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

SERIE 2.^A

TOMO VIII

FASCICULO 2.º



1953

ASPECTO ACTUAL DE LA MECÁNICA TEÓRICA

DISCURSO LEIDO EN LA SESION INAUGURAL
DEL CURSO 1953-54, POR JOSE M.^a INIGUEZ ALMECH

EXCELENTÍSIMOS E ILUSTRÍSIMOS SEÑORES:

SEÑORES ACADÉMICOS:

SEÑORAS Y SEÑORES:

Al comenzar este acto, mis primeras palabras han de ser para dedicar un recuerdo a quien durante tantos años fué alma de esta Academia, Excelentísimo Sr. D. Manuel LORENZO PARDO, fallecido el día 26 de agosto del pasado año. Competentísimo Ingeniero de Caminos, vió con suma claridad cuál era el problema de esta región, y puso todo su empeño en hallar una solución eficaz. A este trabajo dedicó todas sus energías durante muchos años. Nombrado Secretario de esta Academia, de la que era Académico fundador, trajo a ella su proyecto, y en ella encontró el ambiente para su realización. Unido ya a los Académicos y secundado entusiastamente por ellos, llevó a los pueblos aragoneses, en actos de propaganda que la Academia organizó en diferentes localidades, la convicción de que por el camino que él señalaba podría llegarse a lograr el riego de nuestros campos sedientos. En los poderes públicos halló eco esta idea genial, y sus trabajos se vieron coronados por el éxito al crearse, primero, la Confederación Hidrográfica del Ebro, y luego, con las enseñanzas que de ella se dedujeron, las restantes Confederaciones. Alejado de Zaragoza cuando el ascenso en su carrera le llevó a desempeñar cargos que requerían su residencia en Madrid, siempre se sintió unido con estrecho vínculo a nuestra ciudad y nuestra región, y la muerte le sorprendió cuando planeaba la redacción de una historia de esta Academia de Ciencias zaragozana, reuniendo en este trabajo recuerdos que, por corresponder a labores en que puso toda su alma, formaban parte integrante de su ser. Pidamos a Dios por el alma de este insigne hombre de Ciencia con quien Aragón tiene contraída una deuda de gratitud que nunca se podrá pagar.

Y cumplido este sagrado deber, paso a leer la lección inaugural del presente curso que, de acuerdo con la materia a que dedico mi actividad docente, versará sobre el aspecto actual de la Mecánica teórica.

Hace ahora cincuenta años, en acto análogo al que hoy se celebra, el de apertura del curso 1903 - 1904 en esta Universidad, mi querido e inolvidable maestro, D. José RUIZ CASTIZO, leyó un magistral discurso, cuyo tema era: "Sobre las hipótesis que sirven de fundamento a la Mecánica racional". Era aquél un momento crítico para la historia de la Mecánica,

momento en que estaban próximos a ser radicalmente modificados aquellos principios que habían sido considerados como inmovibles durante tres siglos. La lectura del discurso de tan insigne Catedrático hace ver cómo se bosquejaban ya en su clara inteligencia las sospechas de una reforma, cuyo alcance no podía imaginar.

Quiero, al comenzar mi trabajo, reproducir algunas frases de aquel discurso, que nos dirán cómo se veía la Mecánica al principio de nuestro siglo:

Dice así el Sr. RUIZ CASTIZO: "El desarrollo histórico de toda Ciencia es un proceso definido, bien trazado y sujeto a leyes fatales, escritas con caracteres indelebles por el Creador de la mente humana, y por doquiera que exploremos con nuestras miradas el campo del saber, veremos siempre ostensible idéntica génesis de los conocimientos positivos: la observación de los hechos y el juego del raciocinio consagrado a la interpretación de las apariencias. Y como de un lado, por la tosquedad de nuestros sentidos, y de otro, por la gran limitación de nuestras facultades intelectuales, nos vemos las más veces detenidos en los umbrales del conocimiento, sólo por aproximaciones sucesivas, mediante el tanteo a ciegas, el ensayo tímido, la rectificación inesperada, las verificaciones a posteriori, las audacias de la imaginación, los favores del azar y, en suma, mediante esfuerzos colosales, aunados en una serie de penosos y pacientísimos trabajos, es como, lentamente y por modo asaz incompleto, va la humanidad arrancando sus secretos a la Naturaleza y consiguiendo de ella los medios materiales para asegurar la conservación y el desarrollo de la vida terrenal. Toda teoría científica, según esto, encierra necesariamente algo arbitrario, hipotético e imaginativo y, por lo tanto, movable y sujeto a los embates de la crítica, a medida que en sucesivas etapas se va aumentando el caudal de los hechos registrados, perfeccionando instrumentos, afinando medidas, precisando observaciones, y desarrollando, en consecuencia, la sagacidad del espíritu científico, la intuición, diríamos, de los fenómenos naturales. Y en este proceso obligado hay la consiguiente incesante lucha: el progreso actúa, la rutina reacciona; hay avances y retrocesos, zigzags atrevidísimos, derrumbamientos parciales, resurrecciones inesperadas; mas, como resultante armoniosa y ostensible, la constitución científica se modifica siempre ventajosamente, y la verdad surge y se consolida con relativa seguridad en los dominios del espíritu. Y no podría ser de otro modo: no está en armonía con la naturaleza humana la constitución estable y definitiva de obra alguna de este mundo, la cual supondría al hombre en posesión de algo absoluto y perfecto".

"Concretando ya nuestras observaciones a la Mecánica, comencemos por sentar que le son perfectamente aplicables, ya que se trata de una ciencia verdaderamente natural, de aplicación del análisis matemático. Verdad es que los procedimientos deductivos se han enseñoreado de ella tan por completo, que actualmente se hallan en boga para su exposición en los centros de enseñanza de casi todos los países. Esto obedece en realidad, a mi modo de ver, de un lado, a que los postulados que constituyen aquellas leyes fundamentales o puntos de partida de que antes hice mérito,

son en tan escaso número como los de cualquiera rama del análisis puro; y además, a que tales postulados han sido aceptados largo tiempo casi como indiscutibles por la generalidad de los analistas. De aquí que las inteligencias hayan llegado a connaturalizarse con ellos progresivamente, al punto de ser mirados alguna vez como verdaderos axiomas, o bien como demostrados a priori por el puro raciocinio; y en conclusión, por unas y otras razones, este proceso histórico-científico ha acabado por consagrar el bello dictado de *Mecánica racional* con que generalmente es conocida la ciencia que me ocupa, que de este modo ha logrado aparecer tan rigurosamente constituida como si fuese una verdadera rama del análisis matemático puro".

"Mas apresurémonos a declarar que esto no es sino superficialmente considerado. En el fondo, las reservas subsisten, la duda se ha dejado ver en todo tiempo a través de los razonamientos y explicaciones de los más felices expositores, y la Mecánica, ciencia mixta de observación y de análisis matemático, está sujeta hoy y siempre a revisión por lo que a sus fundamentos se refiere. Y aun cuando de esta revisión no haya temor (hoy por hoy no parece racional su acogida) de que tan hermoso edificio analítico se derrumbe, hay, sí, que esperar y aun desear que se reforme, que se consolide en sus cimientos, que encierre más completas y numerosas dependencias, que llene, en suma, las necesidades cada día crecientes de la numerosa familia científica que en él solicita alojamiento y en él ha de elaborar materiales para nuevas y más perfectas fábricas".

Comenta más adelante en su discurso la frase del eminente matemático D. José ECHEGARAY, escrita en junio de 1902, "La Mecánica racional está en crisis", y dice: "Sí, mas, dicho sea con perdón de tan autorizada pluma, no lo está hoy; lo estuvo siempre. Yo me atrevería a mirar tal aserto, más que otra cosa, como una expresión condensada de que la crisis se ve agravada en nuestros días bajo los incesantes progresos de las demás ciencias de la Física en especial, que la demanda y la acusa en pleno de impotencia y petrificación. Y es que, mientras la Física permanece en estado rudimentario, la Mecánica, asentada sobre bases miradas *por el pronto* como sólidas e incommovibles, y concretando su estudio a los movimientos locales y a los fenómenos astronómicos, muy menos complejos que los físicos en su parte externa, adquirió en manos de los d'ALEMBERT, y los EULER y los LAGRANGE, y los LAPLACE, y los POISSON, una expansión prodigiosa, en grado tal de brillantez, que pudo envanecerse y mirar su constitución como definitiva y a prueba de críticas. Mas, cuando los avances logrados posteriormente en el conocimiento de multitud de otros complicados fenómenos naturales, la han puesto en el caso de reconocer su limitación, su innegable capacidad para incluir en sus acusaciones clásicas la expresión analítica de los mismos, la reacción ha sido inevitable. El examen retrospectivo ha sobrevenido al fin, la crítica de los más inquietos ha estimulado la de todos, y ha sido necesario reconocer hasta los cimientos de la fábrica. Y, ¡naturalmente!, se ha caído en la cuenta de que había oscuridades, lagunas, nominalismos, contradicciones acaso... ¿Cómo no? ¿Qué obra humana puede vanagloriarse de perfecta?"

El profesor RUIZ CASTIZO terminaba el preámbulo de su discurso saliendo al paso de los pesimistas, a quienes califica de "espíritus superficiales que a todas horas reclaman la bancarrota de la Ciencia, dándonos derecho a presumir (son sus palabras) que confunden la ciencia seria con el charlatanismo pseudocientífico"; y dice en su frase final de este preámbulo: "El proceso aparece claro y tranquilizador, ante toda mirada serena, no deslumbrante de hermosura, mas tampoco terrorífico por su impenetrable obscuridad: se impone la fe en los triunfos de la investigación paciente y sostenida de las generaciones; se impone asimismo la duda, la reserva al menos, en muchos de los resultados obtenidos, que acaso no alcancen en largos años otro dictado que el de provisionales; y al afirmar que tanto peca el que a todo asiente como el que todo lo rechaza, afirmamos a un tiempo la contingencia y la limitación de la inteligencia humana y la grandiosidad de las bellezas para ella cognoscibles en la Creación".

Esta es la forma que presentaba el panorama de la Mecánica para quien la miraba al comenzar nuestro siglo, analizándola con intenso espíritu crítico, guiado por el profundo conocimiento de la Ciencia.

Han pasado cincuenta años, y los descubrimientos se han sucedido en marcha acelerada y abrumadora; una cantidad grande de físicos y matemáticos se ha lanzado al trabajo con entusiasmo y ardor, y el panorama de la Mecánica ha cambiado; pero lejos de producirse la crisis que los pesimistas anunciaban, se ofrece ahora, confirmando el optimismo de quienes entonces la miraban con el sereno espíritu del hombre de ciencia, abriendo amplios horizontes y pidiendo ávidamente a la Matemática nuevos métodos con que poder trabajar en los caminos que se inician, y aun en los que se dejan entrever con halagadoras promesas.

Casi podía decir que hoy la Mecánica se ha fraccionado en cuatro ramas bien definidas, que distinguiré en este trabajo con los nombres de Mecánica racional, Mecánica relativista, Mecánica atómica y Mecánica nuclear.

Con el nombre de Mecánica racional se designa el soberbio edificio científico que en 1900 se conocía con este nombre, construido sobre un pequeño grupo de postulados, cuya realidad es sólo aproximada, pero cuya aproximación basta para tratar con exactitud prácticamente total los fenómenos en que nos es dado observar simultáneamente la posición y la velocidad de los objetos, quedando sólo fuera de su alcance, en lo que se refiere a esta exactitud, algunos problemas del mundo de los astros, y los de las partículas animadas de velocidades que se aproximan a la de la luz. Esta ciencia persiste y persistirá, y con ella se intensificará cada vez más el desarrollo de nuestra maravillosa técnica. A ella debe la Humanidad el inmenso progreso de nuestra era, y ella resuelve, con precisión total dentro de lo observable, problemas tan distantes como el movimiento de las partículas coloidales, y los que presentan, tanto en lo que se refiere a su movimiento propio, como a la resistencia del aire, los modernos aviones supersónicos. La técnica moderna, aplicando siempre la Mecánica racional, sin salir de sus moldes clásicos, vence todas las dificultades, crea nuevos y asombrosos mecanismos, conquista el espacio, y ya no es una

quimera hablar de la posibilidad de, saliendo de nuestro propio planeta, poder surcar los espacios exteriores a nuestra atmósfera, alcanzando como primer objetivo nuestro satélite, del que ya no se podrá hablar en nuestro lenguaje figurado como de la materialización de lo inaccesible.

No es mi objeto volver a analizar ahora, ni siquiera someramente, los principios de la Mecánica racional, de los que recientemente me ocupé en la apertura del curso 1951-52 en esta Universidad. En los últimos años se han publicado multitud de trabajos en que se hace el estudio crítico, no sólo de estos principios, sino del conjunto de la doctrina de esta ciencia, que tiene la ventaja de ofrecerse ahora como un edificio terminado. Me limitaré únicamente a señalar el hecho de que cada etapa del desarrollo de la Mecánica lleva consigo la creación y el desenvolvimiento de una teoría matemática. Creada unas veces como instrumento nuevo al exigirlo la Mecánica, desarrollada otras veces sobre la base de una idea que, aunque concebida con anterioridad, había quedado en un segundo término en el trabajo de los investigadores, que la abandonaban para entregarse al estudio de otros problemas de más aplicación. Sabido es que la Mecánica racional es la ciencia que fomentó el estudio del Cálculo infinitesimal en sus múltiples aspectos, pudiéndose ofrecer un completo paralelismo en la evolución de ambas ciencias.

La Mecánica relativista está próxima a cumplir ahora los cincuenta años de su existencia. Recibida, como toda innovación, con recelo grandísimo por quienes se aferran a considerar como dogma los principios en que se basaba la ciencia que estudiaron, hoy es admitida como un paso más en la aproximación hacia la verdad, en vista de la confirmación experimental de las consecuencias que, partiendo de sus principios, se obtenían.

En sus primeros años la Relatividad se presentó solamente en la forma denominada *especial* o *restringida*. La aspiración de EINSTEIN fué la de que se extendiera a la teoría matemática de los fenómenos eléctricos la propiedad conocida en la Mecánica racional con el nombre de principio de relatividad de Galileo. Las leyes mecánicas se expresan por fórmulas que son invariantes en el cambio de coordenadas que origina una traslación rectilínea y uniforme del sistema nuevo de referencia con respecto al primitivo. EINSTEIN buscó la forma de que esta invariancia fuera cierta a un tiempo para las fórmulas de la Mecánica y para las ecuaciones de la Electricidad, y cuando logró su propósito, hizo ver que esta invariancia simultánea podía conseguirse mediante una modificación radical de los conceptos de masa, espacio euclídeo y tiempo absoluto, que se consideraban como indiscutibles y básicos en la Mecánica racional.

Por lo que se refiere a la masa, la teoría relativista supuso que, si se entiende como masa el cociente de la magnitud de la fuerza por la aceleración que imprime al móvil, esta masa no es una magnitud constante, sino que crece con la velocidad. Las medidas efectuadas en los rayos catódicos y los formados por núcleos atómicos han confirmado este crecimiento. La masa de cada cuerpo es, por lo tanto, una cantidad variable, y el producto mc^2 de esta masa por el cuadrado de la velocidad de la luz, es lo

que se entiende por energía de un cuerpo en movimiento. Queda, desde luego, una magnitud constante, característica para cada cuerpo, su masa en reposo, m_0 ; y el producto $m_0 c^2$ será la energía del cuerpo en reposo. Masa y energía dejan de ser entes distintos en la Mecánica relativista, que anunció la posibilidad de la transformación de una en otra de estas dos magnitudes, previéndose así que, orientada esta transformación en el sentido de la desintegración de la materia, podrían obtenerse cantidades insospechadas de energía. Formulado este anuncio en los comienzos de nuestro siglo, sólo como consecuencia de una atrevida teoría matemática, los hombres de ciencia trataron de buscar su comprobación; y sus investigaciones se han visto coronadas por el éxito más asombroso. La transformación de materia en energía es hoy un hecho, y la energía nuclear, cuya aplicación fué tan horrorosamente sangrienta, aplicada ahora a la utilidad del hombre, y no a su destrucción, dará seguramente lugar a la iniciación de una nueva era que ya comienza a llamarse la era nuclear.

No conforme EINSTEIN con esta relatividad limitada al movimiento rectilíneo y uniforme, buscó la formulación de las leyes físicas, de tal modo, que su expresión matemática fuera invariante cuando se pasara del sistema de referencia a otro que tuviera con respecto al primero un movimiento cualquiera. Es entonces cuando aparece la Mecánica relativista como una ciencia distinta de la clásica, siendo ésta con respecto a aquélla una primera aproximación. Para lograr su cometido, EINSTEIN había de acudir a un adecuado instrumento matemático, y lo halló en el Cálculo diferencial absoluto, y en la extensión a espacios de tres y cuatro dimensiones de los métodos utilizados hasta entonces por la Geometría diferencial. El concepto clásico de tiempo absoluto fué sustituido por el de tiempo local, propio de cada cuerpo en movimiento. La variable tiempo se incorpora a las de posición, y llega a no distinguirse de éstas en las fórmulas matemáticas. El concepto del espacio físico como un espacio euclídeo sufre también una transformación radical. La Mecánica relativista formula sus leyes en un espacio curvo de cuatro dimensiones, que denomina espacio-tiempo.

Si la materia existente en el mundo estuviera distribuida por igual, la variable tiempo podría conservar su carácter de magnitud distinta que las de posición, y el espacio sería entonces esférico, entendiéndose por tal el conjunto de tres dimensiones que sirve de frontera a una hiperesfera de un espacio de cuatro dimensiones. El radio de este espacio esférico, según las ideas de LEMAITRE, aumenta progresivamente con el tiempo, siendo en la actualidad su magnitud del orden de los dos mil millones de años de luz. Precisamente en el año 1953, y como consecuencia de las observaciones que en el mundo estelar vienen realizándose en los Estados Unidos con el gran telescopio de Monte Palomar, se ha visto la necesidad de modificar los valores asignados hasta ahora a las distancias estelares y a las que median entre las galaxias, viéndose que deben ser aumentados y hasta quizá duplicados en algún caso. La corrección de este error en la medida ha hecho que exista una mayor concordancia de los resultados experimentales con la idea que la teoría establecía sobre el tamaño y forma del Universo; sin em-

bargo, habremos de esperar todavía algún tiempo hasta que puedan ser sentadas afirmaciones definitivas.

Este espacio esférico es sólo ideal; pero aproximado a la realidad, con aproximación análoga a la que supone el admitir que la Tierra tiene la forma de un elipsoide de revolución, prescindiendo de las desigualdades de su superficie. El Universo es aproximadamente esférico, pero tiene desigualdades, debidas a la desigual distribución de la materia. En su reciente discurso de ingreso en la Real Academia Española, mi querido compañero D. Julio PALACIOS utiliza una comparación acertadísima: imagina la superficie de un estanque helado poblada por seres que no perciben más que dos dimensiones; estos seres marchan por la superficie del estanque, y sus sentidos no les permiten ver lo que hay encima ni debajo de ella, ni aun sospechar la existencia de este mundo exterior a su superficie. Si en este estanque existe un hoyo, los seres extraplanos no podrán darse cuenta de su existencia más que porque se sentirán atraídos hacia su fondo, y para ellos el fondo del hoyo constituirá un centro de atracción. Nosotros, observándolo desde fuera, podremos ver que lo que estos seres interpretan como fuerza no es sino una consecuencia de la deformación del espacio.

Esta es la idea de la moderna teoría relativista: los cuerpos materiales ocasionan deformaciones en la curvatura del espacio, y estas deformaciones dan lugar a aparentes fuerzas de atracción. Las fórmulas matemáticas tenderán, por tanto, a determinar la modificación que en el espacio tiempo producen los agentes físicos. La Mecánica relativista general aspira a encontrar una fórmula que reúna en uno mismo los campos gravitatorio y electromagnético; muchos intentos se vienen haciendo en este sentido, entre ellos ha adquirido gran difusión en la ciencia mundial la noticia de una solución propuesta recientemente por el propio EINSTEIN. Un estudio detenido de las distintas soluciones propuestas, y desde luego la comparación de los resultados que de ellas se deducen con los datos experimentales, nos dirá cuál de ellas ha de admitirse como más adecuada para reflejar en forma matemática el hecho físico.

He de señalar como una idea muy estimable la de unir las dos Mecánicas, relativista y racional, en una sola ciencia, que sirva de base a la obra de J. LOISEAU publicada en 1952 con el título: "La mécanique rationnelle dans un espace a quatre dimensions et ses applications". Bien orientada esta idea podría servir para facilitar el trabajo y abrir nuevos horizontes.

Después de esta visión rápida de la Mecánica relativista, que he considerado más en su aspecto de Mecánica del Universo estelar o macromecánica, pasaremos a ver el mundo corpuscular, cuyo estudio ha llevado a la creación de otras formas de la Mecánica; la cuántica y la nuclear.

La Mecánica del microcosmos se inicia en el siglo pasado con la teoría cinética. Para la resolución de la mayor parte de los problemas que la Mecánica racional estudia, no es preciso tener presente la estructura corpuscular de la materia. La Mecánica de sólidos, la de líquidos y gases, consideran la materia como continua, y la dividen en elementos de volumen, aplicando los métodos del cálculo integral. Al actuar así, la Mecánica no

hace más que seguir las apariencias que a nuestros sentidos presentan los objetos. Nuestros ojos no ven la discontinuidad en un trozo de vidrio, ni en un chorro de agua. Una Mecánica establecida sobre estas bases tiene la ventaja de que los cálculos necesarios para la resolución de los problemas que en ella se acometen son más sencillos si se tuviera en cuenta la estructura corpuscular, y los resultados tienen la aproximación que se necesita para las aplicaciones prácticas.

La estructura molecular de los cuerpos hubo de ser tenida en cuenta para explicar el fenómeno del calor. Estudiando el posible movimiento de las moléculas en el interior de líquidos y gases, se llegó a la conclusión de que el calor es la manifestación física de la energía cinética de esas moléculas. Al no poder seguir individualmente a cada molécula en su movimiento, se analiza su conjunto en un estudio estadístico, se calcula la velocidad media, probabilidades de choque, libre recorrido medio, probabilidad de que una molécula alcance una velocidad mayor que un determinado valor, etc. Se ve que la presión de los flúidos contra las paredes es producida por el choque contra éstas de las moléculas de aquéllos. La tensión superficial, el hecho de que haya una superficie libre en un líquido, se explica por la atracción mutua de las moléculas. El cálculo de la probabilidad de que una molécula alcance una energía suficiente para escapar a esa fuerza de atracción, conduce a la determinación de la tensión de vapor. Los fenómenos de evaporación y ebullición quedan perfectamente explicados, pero todo ello considerando la totalidad de las moléculas del cuerpo en su conjunto, y prescindiendo del análisis del movimiento individual de cada una.

La Mecánica racional fué siempre considerada como ciencia determinista. Conocidas en un cierto instante la posición de un cuerpo y su velocidad, así como las fuerzas y ligaduras a que está sometido, la Mecánica pretende seguir a este cuerpo en su movimiento, determinando la trayectoria de cada uno de sus puntos y su velocidad. Al llegar a la teoría cinética, la Mecánica renuncia a esta determinación, no porque la considere imposible, sino porque, dado el enorme número de moléculas que hay en un cuerpo, el problema determinista sería de solución inaccesible en la práctica, debiendo acudir a estudiarlas en su conjunto. La Mecánica racional, al entrar en el campo de las partículas minúsculas, inicia así su estudio por métodos estadísticos.

En la teoría cinética, las moléculas aparecen como si fueran esferillas elásticas, con un radio cuya magnitud se mide utilizando como unidad la diezmillonésima de milímetro. Esta idea de la molécula esférica no coincide con la realidad, pero la Mecánica la utiliza operando, como siempre lo ha hecho en todos sus problemas, con entes ideales que facilitan los cálculos, siempre que vea que los resultados son correctos y fructuosos.

Exactamente a comienzos de siglo, el intento de explicar por los métodos de la teoría cinética la radiación del cuerpo negro, llevó a PLANCK a formular su hipótesis sobre la cuantización de la energía. Del mismo modo que la materia no es continua, parece que tampoco lo es la energía, y los movimientos vibratorios de las partículas que producen la emisión de calor

deben realizarse en tal forma que, si se denomina acción de una partícula al producto de su energía cinética por el tiempo invertido en el movimiento, la acción total en un período de vibración ha de ser múltiplo entero de una constante universal, h , a la que se denomina "cuanto elemental de acción". Al manifestarse así la estructura discontinua de la energía, se advierte que, si se quiere llegar a la resolución exacta de los problemas mecánicos, ha de renunciarse a la idea de continuidad. PLANCK lo vió bien claro cuando pensó en las consecuencias de su teoría, y así lo expresó en su discurso al recibir el premio Nobel. Con este descubrimiento se hacía patente la necesidad de modificar radicalmente la orientación de la Mecánica, basada hasta aquel momento en la hipótesis de la continuidad, y desarrollada con el instrumento matemático adecuado: el Cálculo infinitesimal.

Con el descubrimiento del cuanto de energía se abrió el camino para el establecimiento de una Mecánica atómica. Como siempre, había de seguir esta Mecánica la marcha de toda ciencia basada en la experiencia: primero, la acumulación de datos; luego, la agrupación de estos datos y deducción de leyes de conjunto; más tarde, el establecimiento de fórmulas empíricas, y, finalmente, el enunciado de hipótesis destinadas a servir de base a una teoría matemática, hipótesis que quedarán sentadas como principios firmes si se ve que las consecuencias de la teoría edificada sobre ellas permiten llegar a resultados coincidentes con la experiencia y a predecir hechos precursores de nuevos descubrimientos. La historia de la Mecánica nos hace ver, de acuerdo con lo que al principio de este discurso habéis oído, que estas hipótesis no son nunca una realidad física, ni debemos pretender que lo sean; nos presentan un modelo mecánico ideal, y estos sucesivos modelos que, a medida que los estudios van avanzando en precisión, van siendo sustituidos por otros nuevos, habrán de ser considerados como aproximaciones a la verdad, a la que el hombre va llegando en marcha asintótica. Quizás es mejor todavía, con un criterio más realista, concebir estas hipótesis o estos modelos como lo hace ERNESTO MACH, como el medio más breve de transmitir a nuevas generaciones los resultados de la investigación en su conjunto, resolviendo así el problema de la economía de la Ciencia.

Ley básica de la Mecánica cuántica es la de EINSTEIN, que expresa el valor de la frecuencia de la radiación emitida por una partícula. Esta ley nos dice que, para la emisión de radiación, es necesario que la partícula pase de un estado de energía a otro, y que este cambio sea instantáneo. Si son E_1 , E_2 los valores de la energía antes y después de la emisión de luz, la diferencia $E_1 - E_2$ es igual al producto del cuanto h de acción por la frecuencia de la radiación emitida.

La observación espectral dió la medida de las diferentes radiaciones emitidas por cada átomo; estas radiaciones dan a conocer cuáles son los niveles de energía que en el átomo existen, y este es el punto de partida para poder establecer una Mecánica atómica.

Unido al dato referente a la emisión de radiación, está el de que el análisis de los rayos corpusculares originados igualmente por los átomos,

hace ver que cada uno de éstos se compone de un cierto número de electrones, partículas cargadas todas con una misma cantidad de electricidad negativa, y el núcleo, partícula única en cada átomo, con carga positiva igual a la suma de las negativas de los electrones.

Este es el conjunto de los hechos experimentales que había que explicar, y la Mecánica, al intentar hacerlo, sigue una línea lógica. Primero busca BOHR la construcción de un modelo de átomo, constituido por un núcleo central al que rodean uno o más electrones, que se mueven alrededor de él como los planetas alrededor del Sol. Es esta una idea concebida dentro de los moldes clásicos. BOHR hubo de admitir la existencia de órbitas privilegiadas, únicas que un electrón puede recorrer. La órbita es recorrida con la velocidad correspondiente a un electrón que sigue aquella línea por efecto de la atracción del núcleo según la ley de Coulomb. Las únicas órbitas posibles son aquellas en que el producto $2\pi r m v$ de la longitud de la órbita por la masa del electrón y por su velocidad, o sea, la acción total en un recorrido completo, es igual a un múltiplo entero del cuanto de acción de PLANCK. Cada una de estas órbitas es recorrida por un electrón en un determinado estado de energía, y el paso instantáneo del electrón de una a otra de estas trayectorias es lo que origina la emisión de luz. De este modo nace la idea de los números cuánticos que determinan los diversos estados de energía de un átomo, cuya existencia anunciaban los resultados obtenidos en las medidas espectrales. El número entero de que hemos hablado es el *número cuántico principal*. Sustituídas las órbitas circulares por las elípticas, introduce SOMMERFELD un segundo número cuántico. A éste sigue un tercero, relacionado con la posición en el espacio del plano de la órbita; y, por fin, un cuarto número cuántico, que rige el movimiento de rotación propia del electrón, cuyo efecto recibe el nombre de *spin electrónico*. Estos sucesivos números cuánticos fueron surgiendo a medida que experiencias más precisas proporcionaban nuevos datos sobre la estructura de las líneas espectrales de las radiaciones emitidas por un átomo. La Micromecánica, al presentarse en esta forma, no abandonaba los moldes clásicos, si bien los violentaba, pues dentro de las ideas clásicas debe considerarse como un absurdo el tránsito *instantáneo* de un electrón de una a otra de las órbitas posibles.

De BROGLIE tuvo la idea genial de asociar al movimiento de una partícula material una onda luminosa, o más bien un rayo, cuya trayectoria de propagación coincide con el camino seguido por la partícula. A esta onda le asignó De BROGLIE una velocidad de propagación igual al cociente $\frac{c^2}{v}$ que se obtiene al dividir el cuadrado de la velocidad de la luz por la velocidad de la partícula; y como frecuencia de vibración, el valor $\frac{h}{mv}$ resultado de dividir el cuanto de acción de PLANCK por la cantidad de movimiento de la partícula material. Cuando la trayectoria es una órbita cerrada y el movimiento es periódico, exige De BROGLIE que la fase de la onda correspondiente tenga valor único en cada punto del recorrido. De

este modo logra que, al cumplirse esta hipótesis, aparezcan como únicas trayectorias periódicas posibles las órbitas de BOHR. Los descubrimientos que siguieron inmediatamente a la idea de De BROGLIE, hicieron ver que las ondas materiales concebidas por éste, sólo como un instrumento de trabajo, tenían una existencia real, ya que en los rayos formados por partículas se observaba la producción de interferencias, cuya única explicación ha de hacerse admitiendo la existencia de un fenómeno vibratorio.

Estas interferencias dieron como medida de la longitud de la onda asociada a una partícula material, el valor previsto por De BROGLIE, y así se inició la idea de estudiar el movimiento de las partículas mediante los métodos de la óptica.

Simultáneamente formulan la primera idea de la Mecánica ondulatoria, en su forma actual, SCHRÖDINGER y HEISENBERG, estableciendo dos teorías que no son en realidad más que dos métodos diferentes de planteamiento de un mismo problema matemático.

SCHRÖDINGER hizo ver en su primera Memoria, que los números cuánticos pueden ser obtenidos como valores propios de una determinada ecuación diferencial de segundo orden. Para el átomo de hidrógeno, que es para el que primero se estableció esta teoría, y en general para el movimiento de un electrón en un campo eléctrico independiente del tiempo, la ecuación de SCHRÖDINGER puede deducirse de la teoría de De BROGLIE; pero cuando el campo varía con el tiempo, la diferencia de las teorías es esencial, y aunque se conserva para la ecuación de SCHRÖDINGER el nombre de ecuación de ondas, debe prescindirse de asignarle una interpretación relacionada con la idea de una onda, y considerar a la ecuación en sí como una hipótesis, base de la Mecánica atómica moderna.

En los problemas de movimientos periódicos la ecuación de SCHRÖDINGER admite sólo determinadas soluciones, correspondientes a valores enteros de tres números cuánticos, y da para la energía valores coincidentes con los niveles determinados como consecuencia de las medidas hechas en los estudios de las rayas espectrales. También puede calcularse, mediante aplicación de fórmulas que de la teoría se deducen, la intensidad relativa de las rayas de un mismo espectro, obteniéndose valores que coinciden con la realidad. Y en cuanto a las funciones propias soluciones de la mencionada ecuación, se admite que el valor en cada punto del espacio del cuadrado de su módulo da la probabilidad de que la partícula en movimiento se encuentre en el punto considerado. La ecuación de SCHRÖDINGER resulta así un instrumento de trabajo que da copioso fruto, ya que con ella se razona perfectamente la estructura de las moléculas, sus vibraciones propias, la valencia, y una inmensa cantidad de fenómenos, con resultados numéricos que coinciden de un modo asombroso con los datos experimentales. La modificación de la ecuación propuesta por DIRAC permite la introducción del número cuántico correspondiente al spin electrónico, y señala la existencia de soluciones que no son posibles más que para valores negativos de la energía, cuya interpretación hizo sospechar que existía en los átomos otra partícula más, el positrón, y dió el valor de la energía necesaria para liberarlo. La confirmación experimental de este anuncio fué un gran triunfo

de la teoría, que sorprendió a los mismos matemáticos que proponían esta partícula como solución admisible de un problema hasta entonces no explicado. Es lástima que la ecuación de DIRAC sea tan complicada que no pueda aplicarse más que en contadísimos casos.

Dejo a un lado la teoría de matrices de HEISENBERG, muy interesante desde el punto de vista de su orientación teórica, ya que es una forma de la Mecánica atómica construida con la idea de trabajar con magnitudes observables, las frecuencias que se miden en las radiaciones emitidas por los átomos. Prescindiendo de esta orientación teórica, hoy la Mecánica de HEISENBERG debe simplemente considerarse como la resolución por el método de matrices del problema de valores propios que plantea la ecuación de SCHRÖDINGER.

Un principio se enuncia como idea básica de la Mecánica cuántica: el de indeterminación de HEISENBERG. Este principio establece la imposibilidad de fijar a un mismo tiempo y con la precisión que se desee, la posición y la velocidad de una partícula. Si se lograra operar con un aparato perfecto, el producto del error cometido en la medida de una partícula por el que afecta a la de su velocidad, tiene un valor aproximadamente igual al resultado de dividir la constante de PLANCK por la masa del corpúsculo que se mueve. La Mecánica nueva tiene en esto su diferencia esencial con la clásica. En la Mecánica racional preside la idea determinista, y si bien renuncia a este determinismo cuando estudia el movimiento de las partículas que integran una masa fluida, no es por la imposibilidad de seguirlas una a una, sino por comodidad para la resolución del problema matemático planteado. La Mecánica cuántica reconoce la imposibilidad de resolver el problema determinista, y renuncia totalmente a esta idea, construyendo con este criterio su teoría y eligiendo el instrumento matemático más apropiado a su desarrollo. Mucho se ha escrito sobre el principio de indeterminación, llegando a extremos exagerados, como siempre ha ocurrido cuando ha surgido una nueva teoría científica. Hay quien no considera suficiente admitir la imposibilidad de determinar con precisión simultáneamente posición y velocidad, simplemente a causa, por ejemplo, de la influencia que sobre la partícula produce la luz empleada para alumbrarla; sino que admite que, aun cuando esta localización fuera posible, y ambos valores se conocieran en un momento dado, no podría preverse el proceso mecánico de la partícula en el momento inmediato; viendo en el principio de HEISENBERG, no una imposibilidad de medida, sino la negación del principio de causalidad. No es preciso llegar a estos extremos para establecer una teoría matemática del microcosmos, que puede construirse con todo rigor sin tener para nada en cuenta la causa de esta indeterminación.

Consecuente con este principio, la Mecánica cuántica renuncia a métodos deterministas, y busca un proceso matemático que conduzca a valores coincidentes con los obtenidos en las magnitudes observables. La idea directriz de la nueva Mecánica es la que señaló SCHRÖDINGER al hacer ver que los estados de energía de un átomo pueden calcularse como valores propios de una determinada ecuación diferencial. Como consecuencia de esta orientación se eligió el adecuado instrumento científico, acudiendo al empleado

anteriormente en otros problemas físicos que se resolvieran en esta forma. El estudio de valores propios y funciones propias de las ecuaciones diferenciales se había hecho al tratar de hallar las vibraciones características, tanto fundamentales como armónicas, de cuerdas y membranas. HILBERT había ideado el espacio que lleva su nombre, y que facilita de un modo extraordinario la resolución de estos problemas. La nueva Mecánica acudió a este método, y el estudio del espacio de HILBERT y, más tarde, de los espacios métricos funcionales en toda su generalidad, ha sido la preocupación de los matemáticos desde hace cerca de veinte años. El campo de trabajo es amplio y sugestivo, y el número de investigadores que lo cultivan aumenta continuamente. Al estudio de estos espacios se aplican todos los métodos de la moderna matemática, y así, vemos, por ejemplo, los conjuntos denominados álgebras de BANACH, que estudia la Topología como espacios abstractos, y el Álgebra como sistemas algébricos. Conocidos anteriormente estos conjuntos con el nombre de anillos normados, puede decirse que su estudio sistemático y su nombre actual data de hace poco más de diez años.

Al renunciar al método determinista, la Mecánica cuántica no atiende a presentar un modelo mecánico que proporcione una idea intuitiva del edificio atómico, casi podría decirse que se limita a buscar la forma más abreviada de expresar mediante fórmulas empíricas los datos que la experiencia proporciona. ¿Debe buscarse un modelo mecánico que explique satisfactoriamente estas fórmulas? Esto equivaldría a dar en el estudio del átomo el mismo paso que en Astronomía se dió al pasar de las leyes de KEPLER a la de NEWTON. El modelo mecánico sería una abstracción; un resumen intuitivo de todo lo observado; no podría pensarse que fuera la expresión fiel de la verdad; pero pudiera servir de base para nuevos e importantes descubrimientos. Este modelo no puede buscarse reproduciendo en el microcosmos lo que vemos en el mundo que está al alcance de nuestros sentidos. Hay que desprenderse de algo que nos domina completamente, porque ha sido la idea fija de todo el edificio matemático durante trescientos años: la idea de continuidad. Es preciso, cuando se llega al átomo, concebir el fenómeno discontinuo en el espacio, en el tiempo, en la acción..., en todo cuanto en él pueda estudiarse. El prejuicio de la continuidad es la carga muerta mayor para entrar dentro de ese mundo tan atrayente y enigmático.

Aun cuando la Mecánica cuántica prescinda del modelo mecánico, no renuncia del todo a la interpretación física de las fórmulas matemáticas que maneja; y, por ello, al admitir que el cuadrado del módulo de la función de ondas, solución de la ecuación de SCHRÖDINGER o de DIRAC, expresa la probabilidad de la posición de la partícula en el espacio, estudia las regiones de éste en que es más probable que se encuentren los electrones que rodean a un núcleo, en especial los exteriores; y al determinar cómo es posible que un electrón se halle a un mismo tiempo en las regiones de esta naturaleza correspondientes a dos átomos, plantea el problema del enlace atómico. Así nace la teoría cuántica de la valencia, y se explica la estructura de las moléculas y el por qué de la distribución con que aparecen sus núcleos en el espacio. La simetría en la estructura de una molécula, cuando existe, lleva consigo una simetría análoga en el problema matemá-

tico, y entonces los métodos de la teoría de los grupos ayudan a su resolución.

La Mecánica cuántica se presenta hoy como una ciencia llena de vigor juvenil; pródiga en frutos para quienes trabajan en ella, aun cuando el trabajo es duro, y requiere para ser eficaz la unión de esfuerzos de varios cerebros, y el auxilio de las modernas máquinas de calcular. Es también ciencia en plena evolución. A medida que nos lleguen nuevas noticias del mundo atómico, habrán de ser adaptados a ellas los métodos y hasta las bases de la teoría. Es un edificio grandioso, que actualmente parece haber alcanzado gran solidez. Su construcción progresa rápidamente y es de esperar que aún ha de reservarnos grandes sorpresas.

El descubrimiento de fenómenos ondulatorios en los rayos formados por corpúsculos materiales ha conducido a una modificación esencial de la teoría de la luz. Después de una lucha de siglos, las teorías ondulatoria y corpuscular se han unido en abrazo de paz. EINSTEIN idea el fotón como partícula existente en los rayos luminosos. Esta partícula carece de extensión y de masa en reposo. Con ella se explican fenómenos entre luz y materia que resultaban hasta ahora difficilísimos de comprender. Luz y materia se unen en una misma teoría matemática. ¿Hasta dónde llegará esta unión en la realidad física?

Y llegamos a la Mecánica nuclear. ¿Qué diré de ella? Hoy día es un enigma. Puede decirse que no ha nacido. Dispersos se encuentran aquí y allá en las revistas científicas artículos en los que se inicia una posible teoría matemática del núcleo, pero ningún ensayo ha tenido la suerte de cristalizar en algo metódico. El primer tropiezo para la implantación de la teoría es la dificultad de encontrar datos experimentales. Se opera con los núcleos; pero hasta ahora lo que se hace es romperlos mediante bombardeos violentísimos. No pueden someterse a ensayos con métodos menos enérgicos. No obstante, se van ya recogiendo radiaciones nucleares, se determinan en los núcleos estados diversos de energía, como en los átomos, se sabe cuáles son las partículas que los constituyen; pero el enigma no se desentraña.

Un detalle curioso mueve a pensar que en el núcleo hay algo quizás en absoluto distinto de lo que nos presenta el mundo de los sentidos. Déjemonos llevar por la imaginación, y figurémonos un fotón que, provisto de una energía igual al producto mc^2 de la masa de un protón por el cuadrado de la velocidad de la luz, o sea de la energía en reposo de un protón según la Mecánica relativista, recorre una órbita circular con la velocidad c ; exijamos que la acción total en una vuelta completa sea igual al cuanto de acción de PLANCK, y calculemos el radio de la órbita. La igualdad $2\pi rmc = h$ da para r el valor $0,2 \cdot 10^{-13}$ centímetros, es decir, que el diámetro de la órbita es igual a $0,4 \cdot 10^{-13}$ centímetros, magnitud del orden del diámetro asignado al protón. Un fotón que así se moviera podría aparecer a los efectos mecánicos como una partícula de ese tamaño y con la masa del protón.

Claro es que, al admitir esta órbita, conservamos la idea de continuidad dentro del núcleo, y esto está en contradicción con lo que el mundo de los átomos nos dice. Podemos seguir otro camino: imaginemos dos puntos

del espacio distantes uno de otro una longitud l , y que un fotón se sitúa ya en uno, ya en otro, alternativamente, permaneciendo en cada uno de ellos un mismo tiempo t . Elijamos los números l y t de modo que su cociente sea igual a la velocidad c de la luz, y tomemos l de tal modo, que el tiempo $2t$ invertido por el fotón en realizar un período completo del movimiento sea el necesario para que el valor ν de la frecuencia del fenómeno periódico que así se origina sea igual al determinado por la igualdad mc^2

$= h\nu$, siendo m la masa del protón. Como es $\nu = \frac{1}{2t}$, y $c = \frac{2l}{2t}$, deberá ser $2mcl = h$, de donde resulta $l = 0,7 \cdot 10^{-13}$ centímetros, con lo que llegamos nuevamente a una magnitud del orden del diámetro nuclear.

MARCH, basándose en muchos hechos experimentales, llega a establecer la existencia de una longitud elemental o átomo de longitud, y fija su valor aproximado en 10^{-13} centímetros. Esto coincide con el valor de l que acabo de calcular. ¿Es ahí donde está la solución del problema de la esencia discontinua del Universo? ¿Debe tomarse esta idea del átomo de longitud como base de la Mecánica nuclear? La respuesta todavía no se ha dado; pero las experiencias parece que conducen hacia ella.

Otra consideración debe también tenerse presente: Es muy posible que las partículas que aparecen como integrantes del núcleo sean indivisibles, y este carácter de individualidad parece que debe ir unido a la propiedad de que carezcan de extensión; no deberán tener, por tanto, el aspecto ni el comportamiento de las partículas materiales que ven nuestros ojos. La materia en el núcleo, al perder su cualidad de extensión, deja de ser materia; es la manifestación en un cierto punto de un agente que pudiéramos llamar energía. Ya es admitido como lo más probable que el electrón no existe en el núcleo, sino que se crea al ser emitido por él, transformándose en particular parte de la energía que el núcleo contiene. Las coincidencias numéricas que he señalado hacen pensar que pudiera muy bien el protón ser creado por un fotón. No es esta la primera vez que esta idea se expresa; la autoridad consagrada de figuras destacadísimas en los estudios atómicos que la admiten, es algo que la apoya y hace concebir la esperanza de que sea algo más que una elucubración. Esperemos que la moderna ciencia nuclear abra camino para ver con más claridad lo que hasta ahora aparece cubierto de sombras impenetrables.

Y aquí termino mi discurso, después de haberos presentado en rápida ojeada cómo se ve ahora la Mecánica en sus diferentes aspectos. Confiemos en que Aquél que guía nuestras inteligencias, y que creó lo que nosotros pretendemos escudriñar, permitirá que en fecha próxima avance la Ciencia con gigantesco paso en el estudio del Universo y, sobre todo, de ese microcosmos tan rico en promesas para un futuro próximo.

TEOREMA DE FERMAT PARA EXPONENTE PAR

por ROBERTO ARAÚJO

1. Tratamos de demostrar que $x^{2n} + y^{2n} = z^{2n}$ es irresoluble en enteros no nulos si n es entero distinto de uno.

Descompondremos la demostración en dos partes correspondientes a los dos casos que cabe considerar respecto a n : 1.º, n par; 2.º, n impar.

2. 1.º caso: $n = 2p$.

Para este caso basta suponer que $2n = 4$, o sea $n = 2$; pues si $2n$ es múltiplo de 4, es $2n = 4h$, $h > 1$, y si (a, b, c) fuese una solución compuesta de números enteros no nulos de la ecuación $x^{2n} + y^{2n} = z^{2n}$ se tendría $a^{4h} + b^{4h} = c^{4h}$, o sea $(a^h)^4 + (b^h)^4 = (c^h)^4$; y entonces la ecuación $x^4 + y^4 = z^4$ tendrá la solución (a^h, b^h, c^h) . De modo que si probamos que la ecuación $x^4 + y^4 = z^4$ carece de solución en enteros no nulos, habremos demostrado la irresolubilidad en enteros no nulos para $n = 2p$.

3. Supongamos que (a, b, c) fuese una solución de la ecuación $x^4 + y^4 = z^4$, que, como es sabido, siempre podemos suponerla compuesta de números primos entre sí, que tendrán que serlo dos a dos.

Entonces se verificará que (a^2, b^2, c^2) es solución de la $x^2 + y^2 = z^2$, y suponiendo a par, tendremos en virtud de las fórmulas que nos da la solución de la ecuación pitagórica

$$b^2 = p^2 q^2, \quad 2a^2 = p^4 - q^4, \quad 2c^2 = p^4 + q^4 \quad (1)$$

en que p y q son siempre impares y primos entre sí.

Verificándose

$$2a^2 = (p^2 + q^2)(p^2 - q^2), \quad p^2 + q^2 = 2r, \quad p^2 - q^2 = 2^k s \quad (2)$$

siendo r y s impares y primos entre sí, por serlo p^2 y q^2 ; y además son r y s cuadrados perfectos, por verificarse la igualdad $a^2 = 2^{2k}rs$.

Si restamos las dos últimas igualdades de (1), se tiene

$$2(c^2 - a^2) = 2q^4, \quad \text{o sea } a^2 + q^4 = c^2, \quad (3)$$

que prueba ser (a, q^2, c) una solución de $x^2 + y^2 = z^2$, y si las sumamos obtenemos $a^2 + c^2 = p^4$. (4).

De las (3) y (4) se obtienen estas descomposiciones factoriales de

$$a^2 = (p^2 - c)(p^2 + c), \quad a^2 = (c - q^2)(c + q^2)$$

en las que los factores de una misma descomposición son primos entre sí, salvo el factor 2, que siendo $a = 2^k a'$, a' impar, entra 2 en uno de ellos con el exponente $2^k - 1$ y en el otro con el 1; pues si no serían pares los tres números c, p, q .

Por esta razón sólo cabe considerar estos dos casos esencialmente distintos respecto a esta doble descomposición de a^2 .

$$1.^a \quad p^2 - c = 2a_1^2 \quad \text{será} \quad p^2 + c = 2^{2k-1}a_2^2 \quad \text{siendo} \quad a_1 a_2 = a'$$

$$c - q^2 = 2a_1'^2 \quad \text{"} \quad c + q^2 = 2^{2k-1}a_2'^2 \quad a_1' a_2' = a'$$

$$2.^a \quad p^2 - c = 2a_1^2 \quad p^2 + c = 2^{2k-1}a_2^2$$

$$c - q^2 = 2^{2k-1}a_1'^2 \quad c + q^2 = 2a_2'^2$$

1.^a Para esta descomposición sumamos las igualdades 3.^a y 4.^a, y dividiendo luego por 2 se obtiene la igualdad $c = a_1'^2 + 2^{2k-2}a_2'^2$, y eliminando c entre ésta y la 1.^a resulta $p^2 - 2a_1^2 = a_1'^2 + 2^{2k-2}a_2'^2$, o sea,

$$p^2 - a_1'^2 = 2(a_1^2 + 2^{2k-3}a_2'^2) \quad (5)$$

Pero $k > 1$, pues si $k = 1$, sumando las (1) y (2) tendríamos $2p^2 = 2(a_1^2 + a_2^2)$, o sea $p^2 = a_1^2 + a_2^2$, siendo los dos miembros de paridad distinta; luego $k > 1$, y la (5) es absurdo por ser el 1.^o miembro divisible por 4, y el 2., meramente divisible por 2.

Lo mismo se probará si las dos columnas de la 1.^a descomposición tuvieran permutados sus segundos miembros.

2.^a Sumadas las igualdades de la 1.^a columna se obtiene la igualdad $p^2 - q^2 = 2(a_1^2 + 2^{2k-2}a_1'^2)$, absurda por la razón dada para la (5); y si la descomposición tuviera permutados los segundos miembros de sus columnas, resultaría $p^2 - q^2 = 2(2^{2k-2}a_2^2 + a_2'^2)$, absurda por la misma razón.

Queda, por consiguiente, demostrada la irresolubilidad en enteros no nulos de la ecuación $x^{4n} + y^{4n} = z^{4n}$.

4. Consideremos ahora el caso $n = 2i$, siendo i impar, superior a uno.

Supongamos que fuese (a, b, c) una solución de enteros no nulos de la ecuación $x^{2i} + y^{2i} = z^{2i}$; de la igualdad $(a^i)^2 + (b^i)^2 = (c^i)^2$ se deduce que la ecuación pitagórica $x^2 + y^2 = z^2$ tiene la solución (a^i, b^i, c^i) ; y suponiendo a par y b impar, b admite una descomposición $bc = q, p$ y q impares y primos entre sí, por lo cual se verifican las igualdades

$$2a^i = p^{2i} - q^{2i} = (p^2 - q^2)(p^{2(i-1)} + q^2 p^{2(i-3)} + q^{2(i-1)}), \quad 2c^i = p^{2i} + q^{2i}$$

Si $a = 2^h a_1$, como la expresión encerrada en el paréntesis es impar, 2^{ih+1} tiene que dividir a $p^2 - q^2$, siendo, por lo tanto, $p^2 - q^2 = 2^{ih+1} a_1'$, a_1' impar.

Pero para la descomposición $b = pq$, la terna $\left(a' = \frac{p^2 - q^2}{2}, b, c' = \frac{p^2 + q^2}{2}\right)$ es una solución de la ecuación pitagórica $x^2 + y^2 = z^2$, siendo $a' = 2^{ih} a_1'$ y verificándose $p^2 - c' = c' - q^2$, y por consiguiente,

$$p^2 - q^2 = p^2 - c' + c' - q^2 = 2(p^2 - c')$$

Ahora bien,

$$p^{2i} - q^{2i} = (p^2 - c')(p^{2(i-1)} + c'p^{2(i-2)} + \dots + c'^{i-1}) + c^i - q^{2i},$$

y aplicando de nuevo la división polinómica a $c^i - q^{2i}$, resulta que

$$p^{2i} - q^{2i} = (p^2 - c') \left\{ \begin{array}{l} p^{2(i-1)} + c'p^{2(i-2)} + \dots + c'^{i-1} \\ c^{i-1} + q^2c^{i-2} + \dots + c'q^{2(i-2)} + q^{2(i-1)} \end{array} \right\}$$

Por otro lado, dividiendo $p^{2i} - q^{2i}$ por $p^2 - q^2 = 2(p^2 - c')$, tenemos que

$$p^{2i} - q^{2i} = (p^2 - c') [2(p^{2(i-1)} + q^2p^{2(i-2)} + \dots + q^{2(i-1)})]$$

De la comparación de cocientes se llega a la relación

$$\begin{aligned} p^{2(i-1)} + q^{2(i-1)} + 2(q^2p^{2(i-2)} + q^4p^{2(i-4)} + \dots + q^{2(i-2)}p^2) = \\ = c'(p^{2(i-2)} + q^{2(i-2)}) + c'^2(p^{2(i-3)} + q^{2(i-3)}) + 2c'^3 \end{aligned} \quad (6)$$

Pero expresando el primer miembro y los dos primeros términos del segundo en función de $p^2 + q^2$, como $p^2 + q^2 = 2c'$, será

$$\begin{aligned} p^{2(i-1)} + q^{2(i-1)} &= 2c'Q + 2q^{2(i-1)}; \\ 2(q^2p^{2(i-2)} + \dots + q^{2(i-2)}p^2) &= 2(2c'Q' - q^{2(i-1)}) \\ c'(p^{2(i-2)} + q^{2(i-2)}) &= 2c'^2Q''; \quad c'^2(p^{2(i-3)} + q^{2(i-3)}) = 2c'^3Q''' + 2c'^2q^{2(i-3)} \end{aligned}$$

Llevando estas expresiones a la igualdad (6), la convierten en la

$$2c'(Q + 2Q') = 2c'^2(Q'' + q^{2(i-3)}) + \frac{c'^3}{c^3} \quad (7)$$

Pero $Q = p^{2(i-2)} - q^2p^{2(i-3)} + \dots$ $q^{2(i-2)} = 2c'Q_1 - (i-1)q^{2(i-2)}$

$$Q' = q^2p^{2(i-3)} + q^6p^{2(i-5)} + \dots \quad + q^{2(i-2)} = 2c'Q_1' + \frac{i-1}{2}q^{2(i-2)},$$

teniendo Q_1 y Q_1' las siguientes expresiones:

$$Q_1 = p^{2(i-3)} - 2q^2 p^{2(i-4)} + 3q^4 p^{2(i-5)} \dots + (i-2)q^{2(i-3)} = 2c'Q_2 + \\ + \frac{(i-1)(i-2)}{2} q^{2(i-3)}$$

$$Q_1' = q^2 p^{2(i-4)} q^4 p^{2(i-5)} + \dots + p^2 q^{2(i-4)} - q^{2(i-3)} = 2c'Q_2' - (i-3)q^{2(i-3)}$$

y siendo

$$Q'' = p^{2(i-3)} - q^2 p^{2(i-4)} + \dots + q^{2(i-3)} = 2c'Q_1'' + (i-2)q^{2(i-3)}$$

Si ahora sustituimos estas expresiones en Q y Q' , obtenemos para Q y Q' las siguientes

$$Q = 4c'^2 Q_2 + (i-1)(i-2)c'q^{2(i-3)} - (i-1)q^{2(i-2)}$$

$$2Q' = 8c'^2 Q_2' - 4(i-3)c'q^{2(i-3)} + (i-1)q^{2(i-2)}$$

de donde

$$Q + 2Q' = 4c'^2 + ((i-1)(i-2) - 4(i-3))c'q^{2(i-3)}.$$

Llevando esta expresión y la de Q'' a la (7), se llega a esta igualdad

$$4c'^3 + 2(i^2 - 7i + 14)c'^2 q^{2(i-3)} = 4c'^3 + 2(i-1)c'^2 q^{2(i-3)}$$

de la cual se deduce

$$i^2 - 8i + 15 = c' \quad (8)$$

$$\text{Pero } i^2 - 8i + 15 < 2 + 2i + i(i-1) < 2^i \leq 2^i a_1' = a' < c'$$

desde $i \geq 3$; lo que prueba lo absurdo de la (8) a no ser $i^2 - 8i + 15 = 0$, lo cual se verifica para $i = 3,5$; pero para estos valores de i se ha demostrado la irresolubilidad.

Con esto queda demostrado cualquiera que sea n entero la imposibilidad de una solución de enteros no nulos para la ecuación $x^{2n} + y^{2n} = z^{2n}$.

FISICOQUIMICA DE LA DESTILACION MOLECULAR

por A. MARIN G., D. MARTIN G., S. CARDONA FERNANDEZ V. y R. RAMOS G.

INTRODUCCION (*)

A lo largo del desarrollo de la Destilación Molecular se nota una menor preocupación por el aspecto fisicoquímico de la misma. Desde el trabajo inicial de EMBREE, aparecido, en 1937, en "Industrial and Engineering Chemistry", sobre la teoría de la Curva de Eliminación, han sido realizados escasos progresos en esta materia, cuyo estado en el momento de iniciarse el presente es de considerable retraso comparado con el desarrollo que la Destilación Molecular ha alcanzado ya en sus aplicaciones técnicas.

El tratamiento matemático expuesto por EMBREE es de un gran valor, pero tanto en este trabajo como en los comunicados con posterioridad por otros investigadores, no se consigue plenamente, a nuestro juicio, un estudio completo de esta cuestión, en el que con criterio fisicoquímico se desarrolle un tratamiento matemático sencillo de fácil aplicación a casos prácticos.

Con el ánimo de progresar más en tal aspecto de la Destilación Molecular, se iniciaron estas investigaciones el año 1951 en los Institutos "A. de G. Rocasolano" y "L. Torres Quevedo", del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Hasta el momento presente se ha aplicado la Fisicoquímica de la Destilación Evaporativa a la Técnica de Destilación Molecular por ciclos, tan útil en las determinaciones analíticas. El tratamiento matemático propuesto, que puede aplicarse a una o varias sustancias útiles destiladas simultáneamente y que permite además comparar entre sí los resultados obtenidos bajo diferentes condiciones de operación, ha sido contrastado con las magníficas experiencias de los doctores GRAY y CAWLEY y con las realizadas por nosotros mismos. Además, se justifican teóricamente las propiedades más importantes de la Curva de Eliminación y se señalan aplicaciones termodinámicas que se deducen de ella.

En un segundo trabajo se darán a conocer en breve las investigaciones ya realizadas y las que los autores tienen en curso en la actualidad sobre el coeficiente de evaporación y las interacciones de los diferentes vehículos utilizados con las sustancias destiladas molecularmente, y las aplicaciones de todos estos estudios con relación al poder separador en este tipo de destilación evaporativa.

(*) Los autores quieren manifestar su agradecimiento al Profesor Dr. Rius Miró, bajo cuyos auspicios y alta dirección se realizan estos trabajos sobre la «Fisicoquímica de la Destilación Molecular».

CAPÍTULO PRIMERO

DESARROLLO Y ESTADO ACTUAL DE LA DESTILACIÓN EN ALTO VACÍO

Con las experiencias de BRÖNSTED y HEVESY (10) sobre la separación de los isótopos de mercurio, puede considerarse que nace la Destilación Molecular, desarrollada en el Laboratorio y en la Industria para el aislamiento o concentración de sustancias cuya baja tensión de vapor e inestabilidad térmica impiden la aplicación de las técnicas ordinarias de Destilación.

La abundante bibliografía presentada desde tal fecha sobre la materia, ha sido recopilada en diferentes ocasiones (14, 15, 66, 35, 38, 40, 41, 42), abarcando un número de cerca de seiscientas citas bibliográficas hasta el año 1951.

El primer Symposium sobre Destilación Molecular (20) apareció en la revista "Chemistry & Industry" el año 1939 y, cinco años más tarde, en la Chemical Reviews publica HICKMAN (35) un artículo exhaustivo que resume perfectamente toda la labor desarrollada hasta entonces.

Al hacer en este trabajo el estudio de la evolución y estado actual de la Destilación Molecular, en sus diferentes aspectos, se va a tomar la fecha de este resumen como punto de partida. Asimismo, se tendrán en cuenta, a través de tal discusión, los Simposium (38, 40, 41, 42) que anualmente se publican en la revista "Industrial Engineering Chemistry" y que recogen la mayor parte de la bibliografía sobre la materia.

El desarrollo experimentado por la Destilación Molecular ha seguido las dos directrices fundamentales y complementarias, de investigación y realización industrial. Dentro de la primera conviene hacer una distinción especial entre la investigación sobre la teoría y la que se puede denominar investigación experimental de laboratorio.

La investigación teórica no se encuentra actualmente a la altura que debiera exigir el gran avance y volumen que la Destilación Molecular ha logrado en estos últimos años dentro del campo industrial.

Son muy pocos los trabajos que se ocupan de estudiar y sistematizar el proceso desde un punto de vista teórico para sacarlo del tecnicismo semiempírico en que se ha desarrollado hasta el presente.

Los primeros trabajos con preocupaciones teóricas fueron de BURCH (11) y WASHBURN (67) que indicaron la posibilidad de calcular la velocidad

de destilación usando la ecuación de Knudsen-Langmuir (48). En 1937, HICKMAN (30) introduce la Curva de Eliminación, cuya interpretación teórica fué realizada por EMBREE (16) y tratada desde un punto de vista más termodinámico por LAURENT y DUHAMEL (49). CARMAN (12) estudia el aspecto físico del fenómeno de evaporación, concluyendo en una ampliación del rango útil de presiones de vapor en las sustancias destilables molecularmente.

La investigación de laboratorio va ligada y depende, en modo absoluto, de las modificaciones experimentadas por los aparatos que para esta técnica se utilizan.

El primitivo destilador estático (11, 29) fué substituído por las instalaciones de "Película de Gravedad" (69), y éstas, en los últimos años, por los pequeños destiladores centrífugos de laboratorio introducidos por HICKMAN (34) y desarrollados por la Escuela de Rochester, con miras a obtener mayor fraccionamiento y mejorar la eficiencia de evaporación. No obstante, el destilador de Película por Gravedad continúa siendo casi indispensable cuando se pretende hacer un esmerado trabajo de investigación, pues aunque se aleja algo de las condiciones ideales para la Destilación Molecular permite un control más riguroso de la temperatura, velocidad de destilación, etc., que los destiladores centrífugos (51, 31, 5).

Todo el avance que se ha logrado en la investigación de laboratorio se debe a la introducción de la Curva de Eliminación (30) cuyo máximo, en Destilación Molecular, tiene un significado equivalente al Punto de Ebullición en la destilación ordinaria.

Esta característica que puede hacerse típica para cada sustancia ha dado un gran valor analítico (36) a la nueva técnica para la identificación y separación de sustancias. Merced a ella, ha sido posible determinar el estado de las vitaminas liposolubles en los aceites que las contienen (32), la fórmula probable de la Vitamina A₂ (25, 27), el descubrimiento de una nueva provitamina, el Kitol (17), que por destilación en Alto Vacío y a alta temperatura se convierte en Vitamina A activa, y las transformaciones que "in vivo" experimentan estas vitaminas (26) por comparación de las Curvas de Eliminación en el material original y después del metabolismo, etc.

Recientemente (52), se ha logrado, por este medio, separar el monómero y el polímero de las piretrinas, observando al mismo tiempo un proceso de despolimerización durante la destilación molecular.

Sin embargo, hasta ahora, la mayor utilidad de la Curva de Eliminación es la de poder determinar los rangos de temperatura de destilación, correspondiente a cada sustancia para realizar su separación por Destilación Molecular (37, 53).

A P A R A T O S

Ya se indicó anteriormente la gran influencia que sobre el desarrollo de la Destilación Molecular ha tenido la evolución experimentada por los

aparatos que para esta técnica se utilizan, orientada en principio a resolver los problemas técnicos de laboratorio y dedicada, finalmente, al proyecto y construcción de los grandes destiladores industriales.

Las modificaciones de los "Destiladores Estáticos" han ido encaminadas únicamente hacia el diseño de pequeños aparatos para la realización de microdestilaciones moleculares (54, 23, 62, 1), ya que el problema fundamental, lograr película dinámica fina, no era fácil resolver sin un cambio radical que daría lugar a un tipo de aparato totalmente distinto (9).

El primer dispositivo ideado para lograr una película de destilando en movimiento fué el destilador de "Película por Gravedad" (69), que consiste, como se sabe, en dos tubos concéntricos (destilador y condensador) con una distancia entre ellos menor que el recorrido libre medio de las moléculas, a presiones inferiores a 10^{-3} mm. de Hg.

Con el fin de pasar el destilando repetidas veces por el destilador, se adaptó a este tipo de instalación el sistema cíclico continuo (30, 7), merced al cual es posible la realización de las Curvas de Eliminación cuyo gran valor es conocido.

QUACKENBUCH y STEENBOCH (60, 55) invirtieron en este aparato, el destilador y el condensador de forma que el líquido pasaba por la pared interior del tubo externo y se condensaba en la pared exterior del tubo interno, intercambiable fácilmente por otro del mismo tipo. De este modo las Curvas de Eliminación podían ser realizadas sin la ayuda de la Mezcla de Rendimiento Constante (2).

La regulación de la velocidad (30) y distribución uniforme del destilando sobre el destilador (30, 7, 65), factores muy importantes para la perfecta realización de la citada Curva de Eliminación, han dado lugar también a diversas modificaciones. La regulación de la temperatura se realiza en unos mediante resistencias eléctricas (30, 7, 65), y en otros por una serie de líquidos-baño de diferentes puntos de ebullición (18). El segundo sistema, aunque más preciso, complica demasiado la técnica de operación. La calefacción por Dowterm es la que resuelve mejor el problema, teniendo mayor aplicación en las instalaciones industriales (3, 63), que en los aparatos de laboratorio.

Actualmente, la bibliografía científica presenta un gran número de diversos tipos de instalaciones de laboratorio de Película por Gravedad en los que estos problemas se resuelven de modo diferente, pero siempre orientados hacia el mismo fin: Regulación de la velocidad, temperatura muy bien controlada y película uniforme.

Como consecuencia de la última necesidad citada y para poder aumentar la capacidad de destilación, apareció el Destilador Molecular Centrifugo, diseñado por HICKMAN (34) y que posteriormente ha contribuido a la realización de la Destilación Molecular en la Industria.

En lo que se refiere al aparato de laboratorio, las modificaciones esenciales se han encaminado a lograr el menor tamaño posible con la mayor eficiencia. El último diseño publicado (5) mantiene todas las partes esen-

ciales dentro de un único recipiente (campana de vidrio) donde se hace alto vacío.

La evolución del Destilador Molecular Industrial se halla perfectamente reflejada en los Simposium ya citados (38, 40, 41, 42).

Mejorar el poder fraccionador y lograr gran capacidad de evaporación, sin olvidar la eficiencia térmica, son los problemas fundamentales presentados al realizar la Destilación Molecular en la Industria.

Los dos tipos de aparatos empleados son, lo mismo que en el laboratorio, el de Película por Gravedad y el Destilador Centrifugo.

Entre los primeros, el que utiliza como destilador la superficie interna del tubo exterior ha tenido gran desarrollo por la facilidad con que puede aplicarse la calefacción.

También, basados en el mismo principio, de Película por Gravedad, se han construido destiladores industriales denominados de "columna de pared única" (3), en los que diferentes regiones de la misma superficie actúan como destilador y condensador, respectivamente. En este aparato se evitan de un modo eficaz las salpicaduras provocadas por descomposición o mala desgasificación, que contaminan el destilado y se favorece el fraccionamiento.

El Destilador Centrifugo de gran capacidad (39) se utiliza sobre todo para la destilación de las substancias más termolábiles, vitaminas, por el corto espacio de tiempo que la película de aceite se encuentra en contacto con la superficie caliente.

Finalmente, debe mencionarse el Destilador de Película Dirigida, que no utiliza superficie de soporte para la capa líquida del destilando, sino que aprovecha la tensión interfacial para provocarla (22).

PODER FRACCIONADOR DE LA DESTILACIÓN MOLECULAR

Una de las características especiales que, en ciertas circunstancias, le restan valor a la Destilación Molecular, es su bajo poder de fraccionamiento. En una sola unidad de los tipos citados hasta aquí y trabajando en condiciones ideales, el valor máximo alcanzado es el de un plato molecular teórico (39).

Se han ideado gran número de recursos (39) para aumentar el poder fraccionador, encaminados todos a incrementar el contacto entre las fases líquido y vapor sin introducir dificultades al flujo libre de las moléculas.

Los primeros intentos se hicieron utilizando la destilación múltiple y en cascada (19, 71). Más tarde se recurrió a las barreras de temperatura controlada (33, 35). Luego, en los Destiladores Centrifugos se aprovechó la diferencia de volatilidad existente entre las moléculas destiladas en las distintas zonas del cono calentado, colocando en la superficie de condensación colectores distribuidos estratégicamente (39).

Los últimos esfuerzos realizados para resolver el problema se orientan hacia la introducción, en el destilador de Película por Gravedad, de un

tubo girando a gran velocidad (61, 6, 4) con el fin de provocar una turbulencia en el gas que fluye para favorecer la difusión de las moléculas. El mayor inconveniente que se presenta es la caída de presión, que a través de la columna se manifiesta cuando se pretende tener una velocidad eficaz de destilación.

CAMPO DE APLICACIÓN DE LA DESTILACIÓN MOLECULAR

Como ya se ha señalado, la ventaja de la Destilación Molecular, al permitir la destilación de sustancias termolábiles a la temperatura más baja posible, viene contrarrestada por su pobre poder separador, nunca superior a un plato teórico.

Este motivo le resta aplicabilidad industrial agravado por la baja eficiencia térmica del proceso. Es posible que con el incremento que actualmente van tomando las columnas de rectificación en Alto Vacío, la Destilación Molecular industrial adquiera gran extensión aplicándose a buen número de productos de baja tensión de vapor, para su purificación y separación (21). Hasta hoy puede decirse que la Destilación Molecular sólo se ha realizado industrialmente para concentración de productos con precio muy elevado y a los cuales no es posible aplicar las técnicas ordinarias de destilación: vitaminas, esterinas, hormonas, etc.

Sin embargo, en el campo de investigación de laboratorio el valor de la Destilación Molecular, se va incrementando sucesivamente desde que HICKMAN introdujo la Curva de Eliminación. Además de las aplicaciones citadas en las páginas anteriores, se espera mucho de la Destilación Molecular en el estudio de los fenómenos de polimerización (24, 8, 13, 64, 52) y, en general, sobre moléculas cuya Masa Molecular oscila entre 300 y 1.200...

CAPITULO II

PARTE TEÓRICA

En cualquier tipo de destilación se requiere una combinación de los procesos siguientes: a), aportación de calor al líquido que se evapora empleado en forma de calor latente y para mantenerlo a una temperatura dada; (b); formación de vapor en la interfase líquido-vapor; (c) transporte de vapor, y (d), condensación de vapor sobre una superficie que se mantiene a una temperatura relativamente baja (12).

La formación y transporte de vapor se realiza según tres mecanismos diferentes, que suelen denominarse: ebullición, destilación evaporativa normal o evaporación y destilación evaporativa molecular o Destilación Molecular.

En la evaporación, la velocidad de destilación viene regulada por la velocidad de transporte de la unidad de masa entre la superficie del evaporador y condensador, y no depende de la velocidad con que se comunica el calor.

En la ebullición, la velocidad de destilación es regulada por la velocidad con que se comunica el calor, ya que la temperatura permanece constante y la superficie de la interfase líquido-vapor llega a hacerse teóricamente infinita con la formación de burbujas. En este caso, el vapor no es transportado ni por difusión ni por convección, sino por un movimiento de toda la masa en conjunto. Como el condensador suele colocarse ordinariamente bastante alejado del líquido que hierve, existe siempre una diferencia de presiones considerable entre las regiones de ebullición y condensación debido a efectos de frotamiento.

Para la mayor parte de los líquidos hay un cambio súbito en la forma de destilación cuando la presión exterior que se ejerce P_t va disminuyendo aproximándose a la presión de saturación Π , no siendo posible hacer $P_t < \Pi$.

Sin embargo, en la mayor parte de los aceites con elevados puntos de ebullición Π es muy pequeña, incluso para temperaturas muy altas, a las cuales su termolabilidad no permite operar. En estas condiciones la formación de burbujas no se produce con facilidad. Es posible, entonces, disminuir P_t por debajo de Π , lográndose un cambio más o menos

continuo desde una destilación evaporativa normal, regulada por la velocidad del transporte del vapor, a una destilación molecular, en la cual la velocidad de destilación viene controlada por la velocidad absoluta de evaporación, es decir, aquella a la cual las moléculas abandonan la superficie del líquido.

El fenómeno de sublimación constituirá en este orden de ideas un paso del mismo tipo, desde una sencilla evaporación a una Destilación Molecular, conforme se vaya operando con valores de P_i decrecientes.

TEORÍA DE LA DESTILACIÓN MOLECULAR POR CICLOS (*)

La ecuación que se utiliza ordinariamente en el estudio cuantitativo de la Destilación Molecular para la velocidad absoluta de evaporación, es:

$$\omega_0 = \Pi \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad \text{II-1}$$

en donde ω_0 es la masa en gramos evaporada en la unidad de tiempo y por unidad de superficie, M la masa molecular de la sustancia que se evapora, Π la presión de saturación, T la temperatura absoluta a que se realiza la evaporación y R la constante universal de los gases ideales.

Esta ecuación representa el cálculo clásico de la velocidad de colisión de las moléculas del vapor saturado con la superficie del líquido. Si ninguna de las moléculas sufre rebote, esta expresión equivale a la velocidad de condensación y, por tanto, a la velocidad de evaporación, ω_0 .

En el caso de que la presión parcial del vapor en la interfase líquido-gas sea P_i , la velocidad de colisión y, por tanto, la velocidad de condensación será $\omega_0 P_i/\Pi$, mientras que la velocidad absoluta de evaporación sería la representada por II-1.

Por tanto, podrá decirse que:

$$\text{velocidad de destilación} = \text{velocidad absoluta de evaporación} - \text{velocidad de condensación}$$

o lo que es igual

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{P_i}{\Pi} \right) \quad \text{II-2}$$

siendo ω la cantidad en gramos, de sustancia que destila por unidad de superficie y en la unidad de tiempo.

La ecuación II-2 puede calcularse de la misma forma aun cuando el coeficiente clásico de acomodación "a" fuese menor que la unidad (**),

(*) Para la descripción de la técnica de Destilación Molecular por ciclos, que no se hace en el presente trabajo y la forma de llegar a la Curva de Eliminación, debe consultarse: K. C. D. HICKMAN, *Ind. Eng. Chem.*, 29, 968 (1937).

(**) Para más detalles sobre el coeficiente de acomodación, véase J. R. PARTINGTON: «An Advanced Treatise on Physical Chemistry», vol. I, pág. 930. Longmans, Green & Co., Londres, 1949.

es decir, en el caso de que parte de las moléculas que chocan sufriesen rebote. Únicamente se requiere que el valor de "a" sea el mismo a las dos presiones de vapor, P_i y Π .

En el desarrollo posterior de este trabajo se puede suponer con fundamento (12, 58) que "a" tiene el mismo valor a las dos presiones citadas e igual a la unidad.

Se utilizará, pues, en lo que sigue, para calcular la velocidad de destilación la ecuación:

$$\omega = \left(1 - \frac{P_i}{\Pi}\right) \Pi \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad \text{II-3}$$

que se deduce inmediatamente de las II-1 y II-2, en lugar de la ecuación Langmuir (48) equivalente a la II-1, empleada de forma exclusiva con anterioridad, directamente (11, 69), o modificada mediante la introducción en ella de un coeficiente numérico correctivo sin significado físico, para ajustarla a los resultados experimentales (49) y (57).

La II-3 puede escribirse en la forma

$$\omega = K\Pi \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad \text{II-3 bis}$$

en donde $K = 1 - P_i/\Pi$. El valor de K se supondrá constante con la masa molecular e independiente de T . Esta suposición se justificará posteriormente.

En la práctica es más conveniente expresar la velocidad de destilación en forma de moles destilados por unidad de tiempo y para una superficie dada "A". Así:

$$n = \frac{K\Pi A}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad \text{II-4}$$

Cuando se trata de la destilación por ciclos de una mezcla o disolución ideales, destilación con vehículo, la II-4 tiene que aplicarse en la forma:

$$n = \frac{KNPA}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad \text{II-4 bis}$$

en donde "N" es la fracción molar en la fase líquida de la sustancia útil que destila, con la condición de que:

$$\Pi = N \cdot P \quad \text{II-5}$$

siendo "P" la presión de vapor de la sustancia útil pura a la temperatura T .

Para una sustancia dada, la II-4 bis puede expresarse en la forma:

$$n = \frac{K_1 N \varphi(T)}{\sqrt{T}} \quad \text{II-6}$$

en donde

$$K_1 = \frac{KA}{\sqrt{2\pi MR}} \quad \text{II-7}$$

de valor constante para una superficie de destilación y una masa molecular determinadas. $\varphi(T)$ sustituye a P y representa una función general de la presión dependiente únicamente de la temperatura para una masa molecular dada y que puede aplicarse a una ecuación de Clausius-Clapeyron, Antoine, etc., o ser substituída directamente por el valor experimental de la presión misma.

La ecuación II-6 da la velocidad de destilación en la unidad de tiempo en función de la temperatura, ya que también N es función de esta variable.

La variación de la temperatura con el tiempo depende de la forma en que se realice la destilación. Tomando como variable auxiliar el tiempo y conocida la relación entre éste y la temperatura, se podrá expresar explícitamente N y n en función de T , previo conocimiento de $\varphi(T)$, para unas condiciones iniciales y una marcha en la operación de destilado determinadas.

En un instante dado, el valor de la fracción molar, N , de sustancia útil en la fase líquida, en función de las cantidades molares iniciales es:

$$N = \frac{m_{S_0} - m_{S_t}}{m_{T_0} - m_{S_t} - m_{M_t}} \quad \text{II-8}$$

en donde:

m_{S_0} = moles de sustancia útil iniciales para el tiempo $t = 0$.

m_{S_t} = moles de sustancia útil destilados hasta el tiempo t .

m_{M_t} = moles de Mezcla de Rendimiento Constante destilados hasta el tiempo t .

m_{T_0} = moles totales iniciales, para el tiempo $t = 0$.

$$m_{S_t} = \int_0^t n dt = \sum_{T=T_0}^{T=T} n_T t_T \quad \text{II-9}$$

en donde n_T representaría el valor medio de n en cada uno de los ciclos de destilación a la temperatura correspondiente T y cuya duración viene indicada por t_T .

Si se supone que los intervalos de tiempo t_T y que los incrementos de temperatura son suficientemente pequeños (pasadas relativamente rápi-

das y diferencia pequeña de temperatura entre dos pasadas consecutivas, respectivamente), para que sea posible admitir una variación continua de n y T con el tiempo, se podrá utilizar en el cálculo posterior la forma integral de la ecuación II-9 en lugar de la sumatoria.

Por otra parte, idealizando de forma similar la destilación de la Mezcla de Rendimiento Constante (vehículo) puede suponerse con mucha aproximación que:

$$m_{M_t} = K_2 t \quad \text{II-10}$$

en donde K_2 es una constante de proporcionalidad en moles/segundo, que depende del aparato y de la forma de la destilación dentro de las condiciones anteriores.

Supuesta, pues, ya una variación continua de la temperatura con el tiempo, ésta puede expresarse según la función lineal:

$$T = T_0 + K_3 t \quad \text{II-11}$$

en donde T_0 es la temperatura inicial en $^{\circ}\text{K}$, K_3 la constante de proporcionalidad en $^{\circ}\text{K}/\text{segundo}$ y T la temperatura absoluta en el tiempo t .

De las II-6, II-8, II-9, II-10 y II-11 se obtiene:

$$N = \frac{m_{S_0} - \frac{K_1}{K_3} \int_{T_0}^T \frac{N \varphi(T)}{\sqrt{T}} dT}{m_{T_0} - \frac{K_1}{K_3} \int_{T_0}^T \frac{N \varphi(T)}{\sqrt{T}} dT - \frac{K_2}{K_3} (T - T_0)} \quad \text{II-12}$$

En ella, como se suele destilar a elevada dilución de la sustancia útil, el valor del término que contiene la integral en el denominador es muy pequeño frente a la diferencia de los otros dos (inferior siempre al 2 %) y puede despreciarse en una primera aproximación, quedando la II-12 simplificada a:

$$N = \frac{m_{S_0} - \frac{K_1}{K_3} \int_{T_0}^T \frac{N \varphi(T)}{\sqrt{T}} dT}{m_{T_0} - \frac{K_2}{K_3} (T - T_0)} \quad \text{II-13}$$

La solución de esta ecuación puede efectuarse de dos maneras:

a) *Solución aproximada*, según la ecuación:

$$N = \frac{m_{S_0} - \frac{K_1}{K_3} \int_{T_0}^T \frac{N \varphi(T)}{\sqrt{T}} dT}{m_{T_0}} \quad \text{II-14}$$

en la que se ha despreciado en el denominador el segundo término, que

representa la forma en que destila la Mezcla de Rendimiento Constante (M. R. C.) y cuyo valor puede alcanzar hasta el 20 % de m_{T_0} .

La supresión de este término introduce, pues, en el valor de N un error variable (y creciente en el tiempo) y no permite comparar debidamente, entre sí, diferentes condiciones de operación, ni la influencia de éstas sobre la Curva de Eliminación. Una solución de este tipo, y que por tanto adolece de tales deficiencias, ha sido sugerida ya con anterioridad por LAURENT y DUHAMEL (49).

b) *Solución exacta*, en la que se incluyen todos los términos de la II-13.

SOLUCION APROXIMADA

Derivando con relación a T en la ecuación II - 14, separando variables e integrando se obtiene:

$$\ln \frac{N}{N_0} = - \frac{K_1}{m_{T_0} K_3} \int_{T_0}^T \frac{\varphi(T)}{\sqrt{T}} dT \quad \text{II - 15}$$

equivalente a:

$$N = N_0 e^{- \frac{K_1}{m_{T_0} K_3} \int_{T_0}^T \frac{\varphi(T)}{\sqrt{T}} dT} \quad \text{II - 16}$$

de ésta y de la II - 6 se deduce:

$$n = N_0 K_1 \frac{\varphi(T)}{\sqrt{T}} e^{- \frac{K_1}{m_{T_0} K_3} \int_{T_0}^T \frac{\varphi(T)}{\sqrt{T}} dT} \quad \text{II - 17}$$

que puede expresarse también en la forma:

$$n = N_0 K_1 \frac{\varphi(T)}{\sqrt{T}} e^{\Theta(T)} \quad \text{II - 18}$$

en donde

$$\Theta(T) = - \frac{K_1}{m_{T_0} K_3} \int_{T_0}^T \frac{\varphi(T)}{\sqrt{T}} dT \quad \text{II - 19}$$

La representación de n en función de T conduciría a la Curva de Eliminación de la substancia útil, cuyo "Máximo de Eliminación" vendrá representado por:

$$\frac{dn}{dT} = 0 \quad \text{II - 20}$$

Esta, aplicada a la II - 18 conduce a:

$$2 T_m \Theta'(T_m) - 1 + 2 T_m \frac{\varphi'(T_m)}{\varphi(T_m)} = 0 \quad \text{II - 21}$$

en donde T_m significa la temperatura del máximo.

Sustituyendo $\vartheta'(T_m)$ por su valor, deducido de la II-19, se obtiene, para el Máximo de Eliminación:

$$-\frac{2KA}{m_{T_0} K_3 \sqrt{2\pi MR}} \sqrt{T} \varphi(T_m) - 1 + 2T_m \frac{\varphi'(T_m)}{\varphi(T_m)} = 0 \quad \text{II-22}$$

SOLUCION EXACTA

Partiendo de la ecuación II-13 y por un procedimiento análogo al utilizado para la *solución aproximada*, se deduce:

$$\ln \frac{N}{N_0} = \int_{T_0}^T \frac{K_5 - \frac{K_1}{K_3} \frac{\varphi(T)}{\sqrt{T}}}{K_4 - K_5 T} dT \quad \text{II-23}$$

o bien:

$$N = N_0 \exp. \int_{T_0}^T \frac{K_5 - \frac{K_1}{K_3} \frac{\varphi(T)}{\sqrt{T}}}{K_4 - K_5 T} dT \quad \text{II-24}$$

en donde:

$$K_4 = m_{T_0} + \frac{K_2}{K_3} T_0 \quad \text{II-25}$$

y

$$K_5 = \frac{K_2}{K_3} \quad \text{II-26}$$

De la II-24 y la II-6 se deduce:

$$n = \frac{N_0 K_1 \varphi(T)}{\sqrt{T}} e^{\psi(T)} \quad \text{II-27}$$

que representa la Curva de Eliminación y en donde

$$\psi(T) = \int_{T_0}^T \frac{K_5 - \frac{K_1}{K_3} \frac{\varphi(T)}{\sqrt{T}}}{K_4 - K_5 T} dT \quad \text{II-28}$$

Para el Máximo de Eliminación se cumplirá II-20, y a partir de II-27 se obtendrá

$$2T_m \psi'(T_m) - 1 + 2T_m \frac{\varphi'(T_m)}{\varphi(T_m)} = 0 \quad \text{II-29}$$

Substituyendo $\psi'(T_m)$ por su valor, deducido de II-28 se obtendrá:

$$\left[\frac{2KA \varphi(T_m) \sqrt{T_m}}{\sqrt{2\pi RM}} + K_3 K_4 - 3K_2 T_m \right] - \left[2T_m \frac{\varphi'(T_m)}{\varphi(T_m)} (K_3 K_4 - K_2 T_m) \right] = 0 \quad \text{II-30}$$

Esta ecuación puede simplificarse dentro de una gran aproximación despreciando la diferencia $3K_2T_m - K_3K_4$, que en las condiciones ordinarias de operación es siempre muy pequeña frente a la diferencia de los otros dos términos.

De esta forma la II-30 se reduce a:

$$\frac{2KA}{\sqrt{2\pi R}} \frac{\varphi(T_m)\sqrt{T_m}}{\sqrt{M}} - 2T_m \frac{\varphi'(T_m)}{\varphi(T_m)} (K_3K_4 - K_2T_m) = 0 \quad \text{II-31}$$

que por medio de la II-25 se convierte en:

$$\frac{2KA}{\sqrt{2\pi R}} \frac{\varphi(T_m)\sqrt{T_m}}{\sqrt{M}} - 2T_m \frac{\varphi'(T_m)}{\varphi(T_m)} m_{T_0} K_3 + 2T_m \frac{\varphi'(T_m)}{\varphi(T_m)} K_2(T_m - T_0) = 0 \quad \text{II-32}$$

La comparación de esta ecuación con la II-22 expresada con ayuda de la II-25 en la forma:

$$\frac{2KA}{\sqrt{2\pi R}} \frac{\varphi(T_m)\sqrt{T_m}}{\sqrt{M}} - 2T_m \frac{\varphi'(T_m)}{\varphi(T_m)} m_{T_0} K_5 + m_{T_0} K_3 = 0 \quad \text{II-33}$$

indica que ambas son de la misma forma general, con la diferencia de que en el último término de la II-33 no está representada la influencia que tiene sobre el Máximo la forma de destilación de la M. R. C.

En ambas ecuaciones existen dos magnitudes desconocidas, T_m y K , pudiéndose calcular esta última si se determina experimentalmente la temperatura del Máximo de Eliminación y se conocen el valor de $\varphi(T)$ a esta temperatura y la forma y marcha de la destilación.

Las ecuaciones II-22, II-30, II-31, II-32 y II-33 para el Máximo de Eliminación, representan una función implícita del tipo:

$$F(T_m, M) = 0$$

tomando como variables ahora la temperatura del máximo y la masa molecular de la sustancia útil. De ellas es posible deducir expresiones para $\frac{dT_m}{dM}$ y $\frac{d^2T_m}{dM^2}$ (*) datos muy interesantes en la Destilación Molecular.

En vista de que la ecuación II-22 no representa de forma completa la realidad experimental, por no tener en cuenta la forma de destilación de la Mezcla de Rendimiento Constante, factor de gran importancia para una generalización, y puesto que no presenta grandes ventajas en cuanto a la simplicidad de cálculo frente a la II-30 se utilizará en lo sucesivo esta última como punto de partida.

(*) Aunque físicamente M varía por incrementos finitos, se supone que matemáticamente puede hacerlo de forma continua.

En esta ecuación se ha comprobado experimentalmente y posteriormente se justificará que cumple con:

$$2T_m \frac{\varphi'(T_m)}{\varphi(T_m)} [K_3 K_4 - K_2 T_m] = C \quad \text{II-34}$$

en donde C es una cantidad constante.

Por tanto, la II-31 puede expresarse aproximadamente también en la forma:

$$\frac{2A}{\sqrt{2\pi R}} \frac{K\varphi(T_m)\sqrt{T_m}}{\sqrt{M}} = C \quad \text{II-35}$$

en donde C viene definido por II-34.

Si la función $\varphi(T)$ cumple con una ecuación de Clausius

$$\varphi(T) = e^{-\frac{\Delta H}{RT}} + c \quad \text{II-36}$$

en donde ΔH representa al calor latente de evaporación, la II-34 puede expresarse también en función de éste en la forma simplificada

$$\frac{\Delta H}{T_m} (K_3 K_4 - K_2 T_m) = C \quad \text{II-37}$$

en donde R se ha tomado igual a 2 calorías.

- Esteres cíclicos (59, 62).
- + » cíclicos (59).
- △ Otros esterés (59).
- × Ácidos (50).
- Esteres butílicos (calculados con datos de destilación molecular).

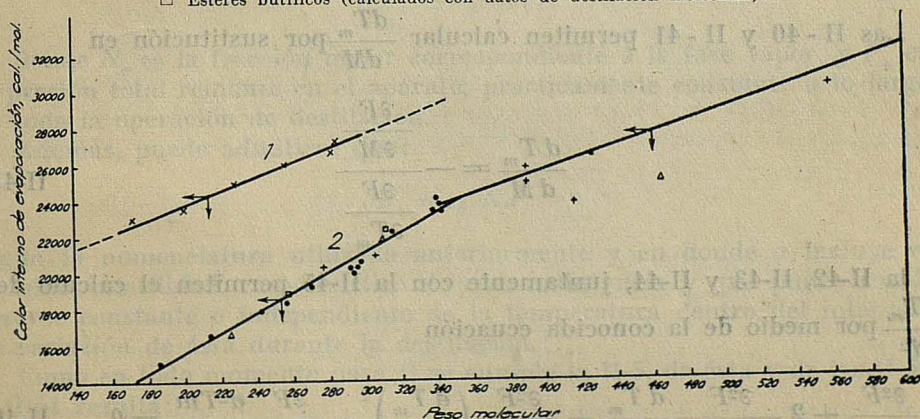


FIG. II-1

ΔH es prácticamente función lineal de M , como puede verse en las curvas 1 y 2 de la figura II-1 y, por tanto, se cumplirá:

$$\Delta H = DM + B \quad \text{II-38}$$

que substituida en la II-37 conduce a:

$$(DM + B) \left[\frac{K_3 K_4}{T_m} - K_2 \right] - C = 0 \quad \text{II-39}$$

Esta ecuación, que como la II-30 es función implícita de T_m y M , y que se denominará $F(T_m, M) = 0$, es de donde se parte para calcular

$$\frac{dT_m}{dM} \text{ y } \frac{d^2 T_m}{dM^2}$$

De II-39 se obtiene:

$$\frac{\partial F}{\partial M} = D \left[\frac{K_3 K_4}{T_m} - K_2 \right] \quad \text{II-40}$$

$$\frac{\partial F}{\partial T_m} = - \frac{(DM + B) K_3 K_4}{T_m^2} = - \frac{\Delta H K_3 K_4}{T_m^2} \quad \text{II-41}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = 0 \quad \text{II-42}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T_m^2} = \frac{2(DM + B) K_3 K_4}{T_m^3} = \frac{2 \Delta H K_3 K_4}{T_m^3} = \frac{2}{T_m} \frac{\partial F}{\partial T_m} \quad \text{II-43}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial M \partial T_m} = - \frac{D K_3 K_4}{T_m^2} = \frac{D}{\Delta H} \frac{\partial F}{\partial T_m} \quad \text{II-44}$$

Las II-40 y II-41 permiten calcular $\frac{dT_m}{dM}$ por substitución en

$$\frac{dT_m}{dM} = - \frac{\frac{\partial F}{\partial M}}{\frac{\partial F}{\partial T_m}} \quad \text{II-45}$$

y la II-42, II-43 y II-44, juntamente con la II-45 permiten el cálculo de $\frac{d^2 T_m}{dM^2}$ por medio de la conocida ecuación

$$\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial M \partial T_m} \frac{dT_m}{dM} + \frac{\partial^2 F}{\partial T_m^2} \left(\frac{dT_m}{dM} \right)^2 + \frac{\partial F}{\partial T_m} \frac{d^2 T_m}{dM^2} = 0 \quad \text{II-46}$$

La II-45 puede expresarse en forma general:

$$\frac{dT_m}{dM} = \frac{D}{K_3 K_4} \frac{T_m}{\Delta H} (K_3 K_4 - K_2 T_m) \quad \text{II-47}$$

La II-48 en función de las II-41, II-42, II-43, II-44 y II-45 conduce asimismo en forma general a:

$$\frac{d^2 T_m}{dM^2} = 2 \frac{dT_m}{dM} \left[\frac{1}{T_m} \frac{dT_m}{dM} - \frac{D}{\Delta H} \right] \quad \text{II-48}$$

La substitución de los valores en las II-47 y II-48 conduce directamente al cálculo de $\frac{dT_m}{dM}$ y $\frac{d^2 T_m}{dM^2}$, respectivamente, para cualquier substancia destilada en condiciones controladas y de la que se conozca ΔH , D y la temperatura del máximo.

DISCUSION

a) La justificación de la independencia de K respecto a la temperatura puede hacerse de la forma siguiente:

En la ecuación II-3 bis se asigna para K :

$$K = 1 - \frac{P_i}{P} \quad \text{II-49}$$

P_i , presión parcial de la substancia útil en la fase vapor, cumple con

$$P_i = N_v \cdot P_t \quad \text{II-50}$$

en donde N_v es la fracción molar correspondiente a la fase vapor, y P_t es la presión total reinante en el aparato, prácticamente constante a lo largo de toda la operación de destilación.

Además, puede admitirse que:

$$N_v = \alpha \cdot N \cdot P$$

según la nomenclatura utilizada anteriormente y en donde α incluye el término volatilidad, característico de cada substancia y que puede considerarse constante e independiente de la temperatura dentro del intervalo de variación de ésta durante la destilación.

Como en todo momento para P se cumple la II-5, de ésta y de las II-50 y II-51 resulta:

$$K = (1 - \alpha P_t) \quad \text{II-52}$$

en donde K , que depende de P_t , resulta independiente de la temperatura dentro del intervalo considerado y característica de cada sustancia. Los valores de K deben ser menores que la unidad, y la representación de K con M debe conducir a una curva en la que K decrece con M de forma continua. Esto significa que α va siendo cada vez mayor conforme disminuye la Masa Molecular para unas mismas condiciones de operación. La volatilidad va siendo, por tanto, también mayor a medida que disminuye M , de acuerdo con los hechos comprobados experimentalmente para una serie homóloga con número de átomos de carbono decreciente. Teóricamente, para un valor de M igual a infinito, α debería ser prácticamente cero y K igual a la unidad. Por el contrario, para un valor de M igual a cero, la volatilidad tiende analíticamente a un valor máximo para el cual K resultaría igual a cero, que correspondería a una velocidad de destilación cero (*).

b) La ecuación II-34 o la II-37, a través de la II-36, tienen un significado equivalente a una forma general de la ley de Trouton:

$$\frac{\Delta H}{T_b} = C_1 + \chi(T_b) \quad \text{II-53}$$

estando representada la temperatura de ebullición, T_b , por la temperatura del máximo de eliminación, T_m , y $\chi(T_b)$ por otra función,

$$\chi_1(T_m, K_2, K_3, K_4).$$

De esto se concluye que T_m podría representar a la temperatura teórica de ebullición, siendo T_m característica de cada sustancia para unas condiciones de destilación dadas.

En un sentido más amplio, la ecuación II-37 está de acuerdo con que la entropía de evaporación, ΔS_b° , en el punto de ebullición, depende solamente de la temperatura de ebullición (43 bis)

$$S_b^\circ = f(T_b) \quad \text{II-54}$$

ya que de forma análoga se puede concluir que la entropía de evaporación a la temperatura del Máximo de Eliminación sería función de dicha temperatura y de las condiciones de destilación:

$$S_b^\circ = F(T_m, K_2, K_3, K_4) \quad \text{II-55}$$

c) La "Constante de Eliminación", definida por el Máximo de Eliminación con unas mismas condiciones de destilación, podrá ser objeto de aplicaciones semejantes a las que se deducen de la constante de Trouton. El valor de aquella constante sólo dependerá, pues, fundamentalmente

(*) Téngase en cuenta que toda esta justificación y discusión sobre los valores e independencia de K se hace suponiendo comportamiento ideal en la mezcla que constituyen la sustancia útil, la M. R. C. y el residuo y que se supone que no se presenta efecto alguno debido a la difusión en la interfase.

de las condiciones de operación (que para una misma presión reinante en el aparato serán exclusivamente las que definen la forma de destilar) y de la superficie de destilación, a la cual es proporcional aproximadamente la Constante de Eliminación.

Las dimensiones de esta constante son:

$$C = \frac{\text{moles } ^\circ\text{K}}{\text{segundo}} \quad \text{II-56}$$

Utilizando, por otra parte, para C la ecuación aproximada II-35, es posible definir una nueva magnitud, que se denomina Constante Específica de Eliminación característica de cada sustancia para el Máximo de Eliminación y dependiente de la fracción molar de sustancia útil en el líquido que destila a esa temperatura y bajo unas condiciones de operación dadas, según la

$$C_s = \frac{CN_m}{2AT_m} \quad \text{II-57}$$

en donde N_m es la fracción molar de sustancia útil a la temperatura del Máximo. Dada la forma de la Curva de Eliminación y como se comprueba experimentalmente,

$$N_m \simeq \frac{1}{2} \cdot N_0 \quad \text{II-58}$$

y, por tanto, la II-49 puede expresarse en función de la fracción molar de sustancia útil por medio de:

$$C_s = \frac{CN_0}{4AT_m} \quad \text{II-59}$$

La "Constante Específica de Eliminación", cuyas dimensiones son moles/seg. cm^2 , representa la cantidad de sustancia útil pura que destila a la temperatura del máximo en moles por segundo y por cm^2 .

Esta constante tiene una gran importancia en Destilación Molecular, porque permite comparar entre sí diferentes sustancias bajo unas mismas condiciones de destilación.

De la ecuación II-35, expresada en la forma

$$C = \frac{2AT_m}{N_m} \frac{N_m K_\varphi(T_m)}{\sqrt{2\pi KMT_m}} \quad \text{II-60}$$

se deduce, según la II-4 bis, aplicada a la temperatura del Máximo:

$$\frac{n_m T_m}{N_m} = \frac{C}{2} \quad \text{II-61}$$

en donde n_m son los moles destilados en la unidad de tiempo a esa temperatura.

Mediante II-58, y sustituyendo en II-61, se obtiene:

$$n_m T_m = \frac{CN_0}{4} = \text{Cte.} \quad \text{II-62.}$$

Como n_m representa la ordenada de la temperatura del Máximo, se deduce de II-62 que, para una serie homóloga partiendo de valores de N_0 idénticos, las alturas de los máximos correspondientes serán inversamente proporcionales a las temperaturas absolutas de los mismos.

La representación de estas alturas frente a T describiría una hipérbola equilátera.

d) Por medio de las II-32 y II-36 se obtiene:

$$\frac{2KA}{\sqrt{2\pi RM}} \varphi(T_m) T_m^{3/2} - \Delta HK_3 m_{T_0} - \Delta HK_2 T_0 + \Delta HK_2 T_m = 0 \quad \text{II-63.}$$

que para una misma sustancia, y con m_{T_0} y T_0 determinadas, representa una función implícita del tipo $f(T_m, K_2) = 0$ ó $f(T_m, K_3) = 0$ para K_3 ó K_2 constantes respectivamente.

De ellas se pueden obtener valores para $\frac{dT_m}{dK_2}$ y $\frac{dT_m}{dK_3}$ de la forma:

$$\frac{dT_m}{dK_2} = - \frac{\Delta H (T_m - T_0)}{\frac{2KA \sqrt{T_m}}{\sqrt{2\pi RM}} [3/2 \varphi(T_m) + T_m \varphi'(T_m)] + \Delta HK_2} \quad \text{II-64.}$$

$$\frac{dT_m}{dK_3} = \frac{\Delta H_{m_{T_0}}}{\frac{2KA \sqrt{T_m}}{\sqrt{2\pi RM}} [3/2 \varphi(T_m) + T_m \varphi'(T_m)] + \Delta HK_2} \quad \text{II-65.}$$

De la II-64 se deduce que, para un aumento de la cantidad en moles de Mezcla de Rendimiento Constante, idealizada, que destila por segundo, se obtiene una disminución en T_m . Para el caso de que se destilase sin vehículo volátil $K_2 = 0$, T_m se desplazaría a valores más altos, de acuerdo con la experiencia. Los desplazamientos que se obtendrían para T_m en este caso serían del orden del grado.

Para la variación de K_3 deben considerarse dos casos. K_3 puede variar según se modifique la magnitud del intervalo de temperatura entre dos ciclos consecutivos, o por la variación de la duración de cada ciclo. En cualquiera de ellos, según la II-65, un incremento positivo en K_3 va unido a otro, positivo también, en T_m . Esto significa: 1) que para duración de ciclo constante, un intervalo mayor de temperatura entre dos ciclos consecutivos conducirá a un valor de T_m más alto; 2) que para un intervalo constante de temperatura entre dos ciclos, a mayor duración del ciclo, T_m se desplazará a valores menores.

CAPITULO III

APLICACIÓN A LOS DATOS DE GRAY Y CAWLEY

Para comprobar el desarrollo matemático anterior se necesita toda una serie de determinaciones experimentales de los Máximos de Eliminación de sustancias cuya presión de vapor sea conocida, cuando menos, a tres temperaturas, obtenidas en unas condiciones de destilación controladas.

Las únicas experiencias que reúnen estas cualidades son las efectuadas por GRAY y CAWLEY (27) y que se extienden a un número considerable de ácidos grasos.

Las ecuaciones de presión de vapor más completas, para estos ácidos, son las descritas por E. L. LEDERER (50). Tienen la forma

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\epsilon}{4,571} T + \text{Cte.} \quad \text{III - 1}$$

en donde p = presión de vapor a la temperatura absoluta T en mm. de Hg. λ_0 = calor latente de evaporación en calorías/Mol. ϵ y Cte. son dos constantes independientes de T y características de cada ácido graso.

Los valores de λ_0 , ϵ y de la constante obtenidos por LEDERER para diferentes ácidos grasos, están indicados en la Tabla III - 1 en donde se ha añadido un nuevo valor C' para cada uno de ellos que corresponde al de dicha constante y permite calcular la presión de vapor en dinas/cm².

T A B L A I I I - 1

| ACIDO | λ_0 | ϵ | Cte. | C' |
|-----------------|-------------|------------|--------|--------|
| Cáprico | 22990 | 0,0334 | 11,318 | 14 443 |
| Láurico | 23590 | 0,0349 | 11,408 | 14,533 |
| Mirístico | 24960 | 0,0334 | 11,493 | 14,619 |
| Palmitico | 26050 | 0,0326 | 11,568 | 14,593 |
| Esteárico | 27280 | 0,0317 | 11,636 | 14,761 |
| Oleico | 26660 | 0,0304 | 11,340 | 14,465 |
| Erúclco | 29310 | 0,0264 | 11,458 | 14 583 |

En la figura III - 1 se han representado gráficamente las curvas de presión de vapor con la temperatura, en dinas/cm² y grados centígrados, respectivamente, para los mismos ácidos.

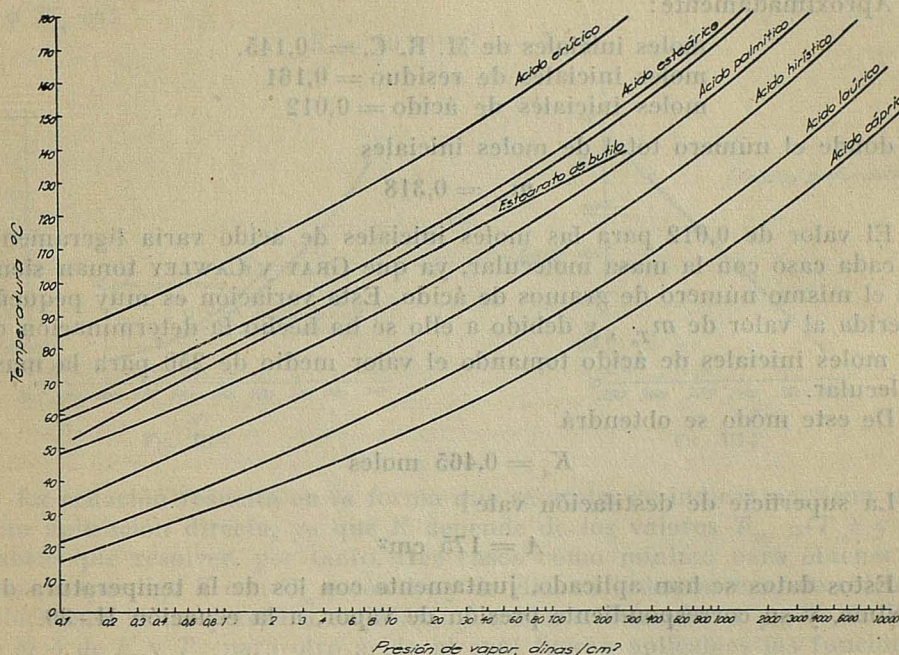


Fig. III-1

DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE OPERACION

Las constantes de operación que intervienen en las ecuaciones anteriores son, según la nomenclatura utilizada:

K_2 = velocidad de destilación de la M. R. C. en Moles/segundo.

K_3 = velocidad de variación de la temperatura durante la operación en grados Kelvin/segundo.

$$K_4 = m_{T_0} + \frac{K_2}{K_3} T_0 = \text{constante en Moles.}$$

$K_5 = K_2/K_3$ constante auxiliar en Moles de M. R. C./grados Kelvin.

A = superficie de destilación en cm².

El valor de estas constantes se calculará partiendo de los datos suministrados por el propio Dr. CAWLEY en una comunicación privada.

Siendo 542 el Peso Molecular medio de la M. R. C. (2) y su densidad aproximada 0,9; puesto que entre 50 y 150° destilan 30 cc. de dicha M. R. C. en ciclos de 10 minutos, se tiene:

$$K_2 = 8,83 \times 10^{-6} \text{ moles/segundo}$$

$$K_3 = 1,947 \times 10^{-2} \text{ grados Kelvin/segundo.}$$

Para K_4 se considera que los glicéridos del residuo tienen una masa molecular de 840, una densidad aproximada también de 0,9 g./cc., y que el primer ciclo de la operación se realiza a $T_0 = 323$ °K.

Aproximadamente:

moles iniciales de M. R. C. = 0,145.

moles iniciales de residuo = 0,161

moles iniciales de ácido = 0,012

en donde el número total de moles iniciales

$$m_{T_0} = 0,318$$

El valor de 0,012 para las moles iniciales de ácido varía ligeramente en cada caso con la masa molecular, ya que GRAY y CAWLEY toman siempre el mismo número de gramos de ácido. Esta variación es muy pequeña referida al valor de m_{T_0} , y debido a ello se ha hecho la determinación de los moles iniciales de ácido tomando el valor medio de 250 para la masa molecular.

De este modo se obtendrá

$$K_4 = 0,465 \text{ moles}$$

La superficie de destilación vale

$$A = 175 \text{ cm}^2$$

Estos datos se han aplicado, juntamente con los de la temperatura del Máximo, y su correspondiente presión de vapor, a la ecuación II - 30.

RESULTADOS

Con los datos de la Tabla III - II se obtienen para K los valores que en la misma se indican, por medio de la Ecuación II - 30 que se cumple para el Máximo de Eliminación.

TABLA III-II

| ACIDO | M | T_m °K | $\varphi(T_m)$ dinas/cm ² | $\varphi'(T_m)$ dinas/cm ² °K | $\frac{\varphi'(T_m)}{\varphi(T_m)} \times 10^2$ | K |
|-------------|-------|-------------|---|--|--|-------|
| Cáprico (*) | 172,3 | 351 | 114,5 | 10,10 | 8,81 | 0,156 |
| Láurico | 200,3 | 361 | 90,5 | 7,66 | 8,46 | 0,214 |
| Mirístico | 228,4 | 371 | 48,4 | 4,13 | 8,53 | 0,404 |
| Palmitico | 256,5 | 381 | 34,3 | 2,90 | 8,45 | 0,586 |
| Estearico | 284,5 | 391 | 21,0 | 1,81 | 8,61 | 1,003 |
| Oleico | 282,5 | 389 | 26,2 | 2,29 | 8,75 | 0,814 |

(*) Extrapolado.

Las curvas A y B de la figura III - 2 representan la relación existente entre K y la masa molecular M, para los ácidos saturados y no saturados, respectivamente.

La representación de los valores de $\log K$ frente a la temperatura absoluta del máximo, conduce a una recta, como puede verse en la figura III-3. Para la serie homóloga de ácidos saturados, esta relación entre K y T_m es:

$$K = 10^{0,0192T_m - 7,54}$$

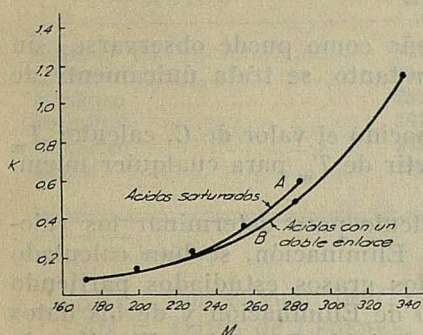


FIG. III-2

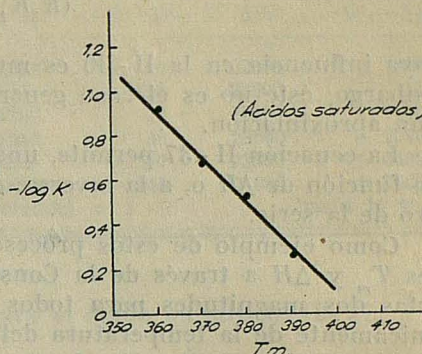


FIG. III-3

La ecuación resuelta en la forma que se acaba de indicar no tiene una gran aplicación directa, ya que K depende de los valores T_m , $\varphi(T_m)$ y M . Habría que resolver, por tanto, tres casos como mínimo para obtener la función que liga K con T_m o con M , y de ella, en orden inverso de cálculo, determinar la temperatura del Máximo o Masa Molecular a partir de K y de M o de K y T_m para otro ácido al cual fueran aplicables las funciones de K y M y de K y T_m obtenidas.

Sin embargo, como ya se indicó con anterioridad, el segundo término de la ecuación II-30, expresado mediante una ecuación de presión de Clausius, debe cumplir con la II-37.

La comprobación de la II-30 y el cálculo de C puede hacerse fácilmente mediante los valores de ΔH según LÉDERER y las constantes de operación de GRAY y CAWLEY antes evaluadas.

De esta forma se obtienen para C los valores que se muestran en la primera columna de la Tabla III-III.

TABLA III-III

| ACIDO | C (ec. II-30) | C (ec. II-34) | C (ec. II-35) |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Cáprico (*) | 0,390 | 0,368 | 0,390 |
| Láurico | 0,384 | 0,358 | 0,384 |
| Mirístico | 0,388 | 0,366 | 0,389 |
| Palmitico | 0,388 | 0,366 | 0,389 |
| Estearico | 0,390 | 0,382 | 0,391 |
| Oleico | 0,396 | 0,382 | 0,388 |
| Valor medio | 0,388 | 0,372 | 0,389 |

(*) Extrapolado.

En la segunda columna de dicha Tabla se indican los resultados que se obtienen al calcular C aplicando directamente valores a la ecuación II-34 y en la tercera los obtenidos a partir de la ecuación aproximada II-35, deducida de las II-30 y II-37 con la supresión de la diferencia:

$$(K_3 K_4 - 3K_2 T_m),$$

cuya influencia en la II-30 es muy pequeña como puede observarse; sin embargo, éste no es el caso general y, por tanto, se trata únicamente de una aproximación.

La ecuación II-37 permite, una vez conocido el valor de C , calcular T_m en función de ΔH o, a la inversa, ΔH a partir de T_m para cualquier miembro de la serie.

Como ejemplo de estos procesos de cálculo para determinar los valores T_m y ΔH a través de la Constante de Eliminación, se han calculado estas dos magnitudes para todos los ácidos grasos estudiados partiendo únicamente de la temperatura del Máximo de Eliminación y de los datos de la ecuación de presión de vapor para el ácido Palmítico. El valor de $C = 0,388$ para este ácido ya fué calculado anteriormente (Tabla III-III).

Con este valor y los correspondientes a ΔH para los demás ácidos, se calcularon sus T_m según dos procedimientos: 1), mediante valores de ΔH según LÉDERER, y 2), por medio de los que se deducen de una interpolación gráfica de dichos datos según una recta.

Estos resultados se indican en la Tabla III-IV. Para comparación se citan en la última columna de esta Tabla los valores experimentales obtenidos por GRAY y CAWLEY.

T A B L A I I I - I V

| A C I D O | Temperatura del Máximo de Eliminación °K | | T_m Experimental (Gray y Cawley) |
|-------------------|--|-----------------------|--|
| | C (ec. II-37) | | |
| | ΔH Lederer | ΔH Gráfica | |
| | | | |
| Cáprico (*) | 352 | 350 | 351 |
| Láurico | 358 | 361 | 361 |
| Mirístico | 372 | 371 | 371 |
| Palmítico | 382 | 381 | 381 |
| Estearico | 392 | 390 | 391 |
| Oleico | 388 | 390 | 389 |

(*) Extrapolado.

Por otra parte, mediante el mismo valor C para el Ácido Palmítico y los valores experimentales de las temperaturas de los Máximos, se han calculado mediante la II-37 los de ΔH que se muestran en la Tabla III-V para los diferentes ácidos. Los valores para ΔH que se hubiesen obtenido

por un procedimiento análogo basado en la Solución Aproximada, vienen indicados también en la misma Tabla, en cuya última columna se muestran los datos de LÉDERER con objeto de comparación.

TABLA III - V

| ACIDO | ΔH_1 | ΔH_2 | $\Delta H_2 - \Delta H_1$ | ΔH_3 | $\Delta H_2 - \Delta H_3$ |
|-------------|--------------|------------------|---------------------------|--------------|---------------------------|
| Cáprico (*) | 22900 | 22990 | + 90 | 22500 | + 490 |
| Láurico | 23800 | 23590 | - 210 | 23600 | - 10 |
| Mirístico | 25000 | 24960 | - 40 | 23200 | + 1760 |
| Palmitico | 26100 | 26050 | - 50 | 23500 | + 2550 |
| Estearico | 27200 | 27280 | + 80 | 23800 | + 3480 |
| Oleico | 26900 | 26660 | - 240 | 24000 | + 2660 |
| | | Diferencia = 1 % | | | hasta 14 % |

(*) Extrapolado.

ΔH_1 : Con el valor de $C = 0,388$ para el ácido palmítico, II - 37.

ΔH_2 : Datos de LÉDERER.

ΔH_3 : Calculados según la Solución Aproximada.

CALCULO DE $\frac{dT_m}{dM}$ PARA LOS ACIDOS GRASOS

Este cálculo se puede realizar mediante las ecuaciones II - 38 y II - 47.

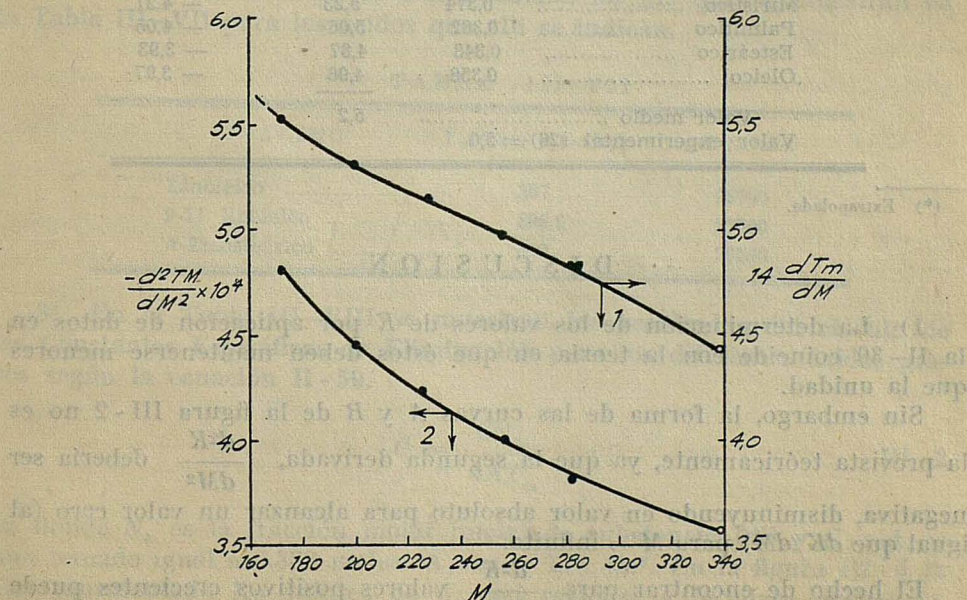


FIG. III-4

Sustituyendo los valores de ΔH y T_m según LÉDERER y GRAY CAWLEY, respectivamente, se obtienen los valores de $\frac{dT_m}{dM}$ que se indican en la

Tabla III-IV para cada uno de los ácidos grasos. A la vez se muestran las ΔT_m correspondientes a $\Delta M = 14$ (es decir, para la adición de un grupo $-\text{CH}_2-$ a la cadena). Estos valores de ΔT_m se han representado ante M en la figura III-4, curva 1.

CÁLCULO DE $\frac{d^2T_m}{dM^2}$ PARA LOS ÁCIDOS GRASOS

Sustituyendo valores en las ecuaciones II-38, II-47 y II-48 se calculan para cada ácido graso los valores correspondiente a las $\frac{d^2T_m}{dM^2}$ que se encuentran en la Tabla III-VI. Estos resultados se han representado con relación a M en la curva 2 de la figura III-4.

TABLA III-VI

| ÁCIDO | $\frac{dT_m}{dM}$ | ΔT_m para $\Delta M = 14(-\text{CH}_2-)$ | $\frac{d^2T_m}{dM^2} \cdot 10^4$ |
|-------------------------|-------------------|---|----------------------------------|
| Cáprico (*) | 0,395 | 5,53 | — 4,61 |
| Láurico | 0,390 | 5,46 | — 4,51 |
| Mirístico | 0,374 | 5,23 | — 4,21 |
| Palmitico | 0,362 | 5,06 | — 4,05 |
| Estearico | 0,348 | 4,87 | — 3,93 |
| Oleico | 0,356 | 4,98 | — 3,97 |
| Valor medio | | 5,2 | |
| Valor experimental (26) | | 5,0 | |

(*) Extrapolado.

DISCUSION

1) La determinación de los valores de K por aplicación de datos en la II-30 coincide con la teoría en que éstos deben mantenerse menores que la unidad.

Sin embargo, la forma de las curvas A y B de la figura III-2 no es la prevista teóricamente, ya que la segunda derivada, $\frac{d^2K}{dM^2}$ debería ser negativa, disminuyendo en valor absoluto para alcanzar un valor cero (al igual que dK/dM) para $M \rightarrow$ infinito.

El hecho de encontrar para $\frac{d^2K}{dM^2}$ valores positivos crecientes puede

atribuirse a las diversas aproximaciones introducidas en la teoría (K acumula, por así decirlo, todas ellas), especialmente al valor constante e igual a la unidad admitido para el coeficiente de acomodación, a la idealidad admitida para la destilación de la sustancia útil y de la Mezcla de Rendimiento Constante (que por descontado es imposible de llevarla rigurosamente a la práctica) a la independencia del término que incluye la volatilidad, en la ecuación deducida teóricamente II-52: $K = 1 - \alpha P_t$ en la cual se supone constante P_t para todas las operaciones, y a la ausencia de fenómenos de difusión que pueden influir en las condiciones de la interfase, etc.

El presente trabajo no se ha dedicado fundamentalmente al cálculo de los valores de K para su comparación con los que teóricamente se pueden esperar y al estudio de su variación con M . Las anomalías apuntadas serán objeto de un estudio posterior, en el que se tratará del cálculo directo de los valores de K por vía experimental, dentro del que se incluye el coeficiente de evaporación.

2) Conviene resaltar la constancia del valor de la Constante de Eliminación que ha sido comprobado totalmente de manera satisfactoria para todos los ácidos grasos. Este hecho permite ampliar, con el fundamento teórico ya expuesto, la constancia de C para otros ácidos grasos destilados en condiciones idénticas a los anteriores, cuyos calores latentes de evaporación podrán ser calculados teóricamente con elevada precisión mediante la ecuación II-37 a partir de datos experimentales de Destilación Molecular. De esta manera se han calculado los ΔH que se muestran en la Tabla III-VII para los ácidos que allí se indican.

TABLA III-VII

| ACIDO | T_m (Gray y Cawley) | ΔH Cal/mol. |
|------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Linoleico | 387 | 26700 |
| 9-11 linoleico | 396,6 | 27800 |
| α -Eleosteárico | 400 | 28200 |

3) En la Tabla III-VIII se muestran los resultados del cálculo de las Constantes Específicas de Eliminación para los diferentes ácidos grasos según la ecuación II-59.

$$C_s = \frac{CN_0}{4AT_m} \quad \text{III-2}$$

en donde N_0 es la fracción molar inicial de sustancia útil y C y A se han tomado igual a 0,388 moles $^{\circ}\text{K}/\text{seg.}$ y 175 cm^2 . En la figura III-5 se han representado los valores de C_s con relación a la masa molecular. Puede observarse, como era de esperar, que la Constante Específica de

Eliminación disminuye con la Masa Molecular y puede dar una idea aproximada de la volatilidad de estas sustancias.

TABLA III-VIII

| SUSTANCIA | $C_s \times 10^3$ |
|-------------------|-------------------|
| Acido cáprico (*) | 8,66 |
| Láurico | 7,22 |
| Mirístico | 6,18 |
| Palmitico | 5,36 |
| Estearico | 4,54 |
| Oleico | 4,60 |

(*) Extrapolado.

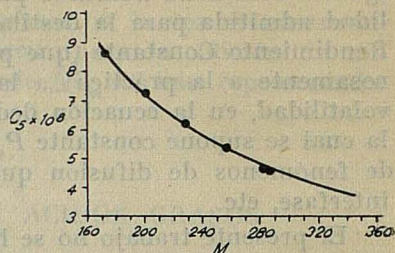


Fig. III-5

4) Conviene indicar también que los valores de ΔT_m para $\Delta M = 14$ en los diferentes ácidos, que son función de M en la forma prevista teóricamente (figura III-4), coinciden totalmente con los observados experimentalmente por GRAY y CAWLEY. La única diferencia que existe es que estos investigadores consideran $\frac{dT_m}{dM} = \text{Cte.}$ e independiente de M , sien-

do así que, según indica la segunda derivada y de acuerdo con las propiedades generales de las series homólogas, ésta debe decrecer con M en forma similar a la señalada en la curva 2 de la figura III-4. Sin embargo, es fácil comprobar que aun con la mayor precisión asequible en las determinaciones experimentales de la temperatura de los máximos ($\pm 1^\circ \text{C}$) no es posible observar dentro de la zona de operación de GRAY y CAWLEY y la variación de $\frac{dT_m}{dM}$ calculada teóricamente.

Finalmente, con relación a la influencia que tienen las condiciones de destilación sobre el valor de $\frac{dT_m}{dM}$ se puede demostrar que no se pro-

ducen variaciones en la derivada superiores a un 10 por 100 incluso modificando K_2 y K_3 dentro de un intervalo muy amplio (de 3 veces a 1/3 del valor que tienen en el caso de GRAY y CAWLEY).

En efecto: si se escribe la ecuación que da los valores de $\frac{dT_m}{dM}$ en función de K_2 , K_3 , m_{T_0} y T_0 resulta:

$$\frac{dT_m}{dM} = \frac{D}{\Delta H} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{m_{T_0} K_3}{K_2 T_0}} \cdot \frac{T_m}{T_0} \right) \quad \text{III-3}$$

que puede ser expresada también en la forma:

$$\frac{dT_m}{dM} = \frac{D}{\Delta H} \left(1 - \varepsilon \cdot \frac{T_m}{T_0} \right) \quad \text{III-4}$$

en donde

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + \frac{m_{T_0} K_3}{K_2 T_0}}$$

Para otras condiciones de operación se tendrá una nueva temperatura del máximo, $T_m + \Delta T_m$ y un nuevo valor de ε , $\varepsilon + \Delta \varepsilon$

Entonces la derivada para las nuevas condiciones sería

$$\frac{dT_m}{dM} + \Delta \left(\frac{dT_m}{dM} \right) = \frac{D}{\Delta H} (T_m + \Delta T_m) \left[1 - (\varepsilon + \Delta \varepsilon) \frac{T_m + \Delta T_m}{T_0} \right] \quad \text{III-5}$$

Agrupando términos se obtiene:

$$\Delta \left(\frac{dT_m}{dM} \right) = - \frac{D}{\Delta H T_0} [T_m \Delta \varepsilon (T_m + 2\Delta T_m) + \Delta T_m (2\varepsilon T_m - T_0) + (\Delta T_m)^2 (\varepsilon + \Delta \varepsilon)] \quad \text{III-6}$$

En las condiciones de variación de K_2 y K_3 antes indicadas y tomando para $m_{T_0} \simeq 0,5$, $T_0 \simeq 400^\circ K$ y los valores extremos entre los que varía ε (de 0 a $3,10^{-2}$) con un valor de $\Delta T_m \simeq 50^\circ K$ se obtiene para el caso más desfavorable:

$$\Delta \frac{dT_m}{dM} < \frac{dT_m}{dM} \frac{1}{10} \quad \text{III-7}$$

Esto equivale a que para intervalos de temperatura de $20^\circ K$ entre los máximos de dos sustancias destiladas simultáneamente, la variación del intervalo por las modificaciones extremas indicadas de las condiciones de operación, serán inferiores a $2^\circ K$, variación que cae dentro del límite de error experimental, aun operando con la mayor precisión asequible en la medida de temperatura ($\pm 1^\circ K$) en Destilación Molecular.

Es de interés señalar este hecho, deducido de la teoría, pues es lo mismo que admitir que las condiciones de destilación no influyen de forma apreciable en el intervalo de temperaturas que separa el Máximo de Eliminación de un colorante piloto y el de una sustancia útil destiladas simultáneamente con él, fundamento de la Destilación Analítica (30).

CAPÍTULO IV

CÁLCULO TEÓRICO DE LA CURVA DE ELIMINACIÓN

Este cálculo se realiza a partir de la ecuación II-27 que representa a la Curva de Eliminación y en donde la función $\psi(T)$ viene definida por la ecuación II-28, la cual puede ser expresada también en la forma:

$$\phi(T) = \int_{T_0}^T \frac{K_2 - K_1 \frac{\psi(T)}{\sqrt{T}}}{K_3 K_4 - K_2 T} dT = \int_{T_0}^T Y dT \quad \text{IV-1}$$

La integración analítica de la función $\psi(T)$ es complicada, y por ello se ha preferido emplear un método de integración numérica que resulta más práctico.

Este procedimiento consta de los siguientes pasos:

1) Cálculo de la presión de vapor $\phi(T)$ en dinas/cm² a temperaturas crecientes de 10 en 10° C, partiendo de $T_0 = 323^\circ \text{K}$.

2) Cálculo de "Y" en la ecuación IV-1 para cada una de estas temperaturas.

3) Integración numérica de la curva $Y = f(T)$, según el método de NEWTON-COTES.

4) Sustitución de los valores obtenidos para $e^{\psi(T)}$ en la ecuación II-27.

Este proceso se ha aplicado a los ácidos estudiados con anterioridad, utilizando los valores ya obtenidos para K , K_2 , K_3 y K_4 , haciendo la salvedad de que se toma N_0 constante e igual a 0,0368 para todos los ácidos.

Por tanto:

$$K_2 = 8,83 \cdot 10^{-6} \text{ moles/seg. } K_4 = 0,465 \text{ moles} \\ K_3 = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{K/seg. } A = 175 \text{ cm.}^2$$

Aplicando estos valores en la IV-1 se obtiene:

$$Y = \frac{8,83 \cdot 10^{-6} - 7,65 \times 10^{-3} \frac{K\phi(T)}{\sqrt{TM}}}{0,905 \times 10^{-2} - 8,83 \times 10^{-6} T} \quad \text{IV-2}$$

En el capítulo III se han determinado ya los valores de K para cada ácido graso y se han expuesto los de $\varphi(T)$ en la Tabla III-II.

Como ejemplo de este proceso de cálculo se indica el realizado para el ácido Palmítico.

Para este ácido:

$$Y = \frac{8,83 \times 10^{-4} - 2,80 \times 10^{-4} \frac{\varphi(T)}{\sqrt{T}}}{9,905 \times 10^{-2} - 8,83 \times 10^{-6} T} \quad \text{IV-3}$$

En la Tabla IV-I se muestran los valores de $\varphi(T)$ y los calculados para "Y" a temperaturas crecientes de 10 en 10 grados a partir de 50° C (323° K).

TABLA IV-I

| t° C | $\varphi(T)$ dinas/cm ² | Y . 10 ⁴ |
|------|---------------------------------------|---------------------|
| 50 | 0,129 | 11,0 |
| 60 | 0,436 | 3,5 |
| 70 | 1,20 | 15,5 |
| 80 | 3,16 | 65,7 |
| 90 | 8,00 | 187,0 |
| 100 | 17,4 | 423,0 |
| 110 | 40,0 | 993 |
| 120 | 87,0 | 2190 |
| 130 | 174,0 | 4400 |

En la figura IV-1 curva 1, se han representado gráficamente los valores de "Y" en función de T.

Los resultados obtenidos para "n" por medio de la ecuación II-27 se muestran en la Tabla IV-II.

TABLA IV-II

| t° C | n . 10 ⁶ | t° C | n . 10 ⁶ |
|------|---------------------|------|---------------------|
| 50 | 0,07 | 100 | 5,8 |
| 60 | 0,25 | 110 | 6,5 |
| 70 | 0,67 | 120 | 2,8 |
| 80 | 1,7 | 130 | 0,21 |
| 90 | 3,7 | | |

Las figuras IV-1 (curva 2) y IV-2 muestran, respectivamente, los valores de $\psi(T)$ y "n" en función de la temperatura.

El Máximo obtenido por la intersección de las prolongaciones de las partes rectas de la curva, antes y después de dicho Máximo, resulta ser de 107,5° C, coincidiendo totalmente con el valor experimental, 108° C.

En la figura IV-3 se muestran las Curvas de Eliminación teóricas correspondientes a cada uno de los ácidos estudiados obtenidas por el mismo procedimiento. Los puntos que aparecen en la parte superior representan

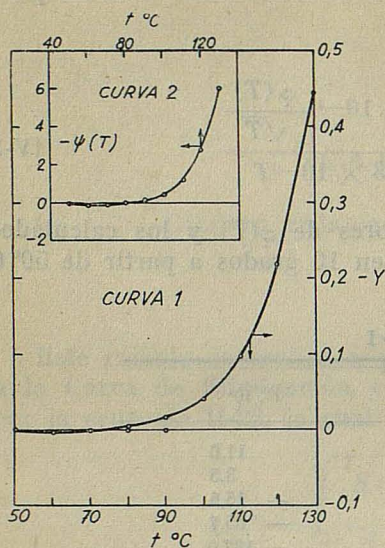


FIG. IV-1

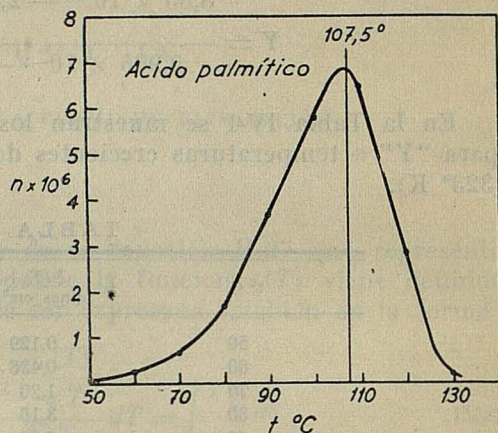


FIG. IV-2

las intersecciones de las prolongaciones de las partes rectas de cada curva, antes y después del Máximo, habiéndose dibujado con trazo continuo la curva que los une entre sí. Esta curva tiene, como era de esperar, la forma de una hipérbola.

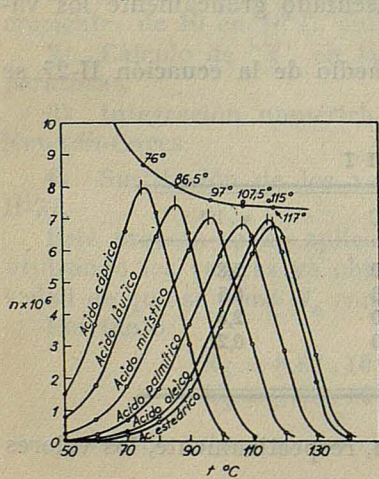


FIG. IV-3

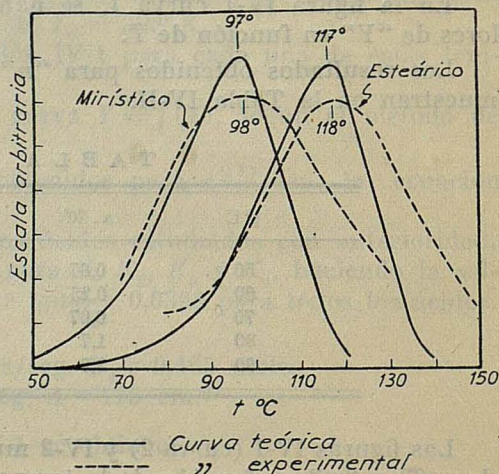


FIG. IV-4

En la figura IV-4 se comparan los de las curvas experimentales obtenidas por GRAY y CAWLEY (27) con las calculadas en la forma expuesta. Para efec-

Para la comparación se tomó como base la igualdad de las áreas debajo de las curvas. Con trazo punteado se muestran los datos experimentales, y con trazo continuo la curva teórica.

Es fácil observar que la coincidencia entre ambas curvas es muy satisfactoria para la posición del Máximo, pero que existe un aplanamiento en las curvas experimentales. La causa de esta desviación a la teoría ha de atribuirse a las aproximaciones introducidas en la misma antes señaladas en el capítulo II.

pequeña cantidad de ella con una Mezcla de Rendimiento Constante y con un Residuo no Volátil. La mezcla se destila a distintas temperaturas en etapas sucesivas, separadas entre sí 5 ó 10° C. La Mezcla de Rendimiento Constante es la encargada de proporcionar destilado suficiente para arrastrar la parte de substancia útil que destila en cada fracción y que, de otro modo, permanecería adherida a la superficie del condensador (30).

Poniendo en ordenadas las cantidades de substancia útil destilada a cada temperatura, y en abscisas las temperaturas correspondientes, se obtiene la Curva de Eliminación.

Para obtener los resultados deseados es indispensable un control preciso de las variables de operación, con el fin de establecer relaciones entre ellas y las cantidades destiladas. La reproducibilidad de las operaciones sólo será total en estas condiciones.

VARIABLES DE OPERACION

A continuación se discute brevemente la influencia que tiene cada una de las variables de operación más importantes y que determinan la eficacia de los ensayos de laboratorio con relación especial al destilador molecular utilizado. Se dan, además, normas generales de considerable interés para aquellos investigadores que utilicen una instalación similar.

1) Velocidad de flujo

Esta variable influye en la operación según tres aspectos diferentes:

A) Una velocidad excesiva produce salpicaduras en el distribuidor del destilador, contaminando los destilados con parte del destilando. En tales condiciones, además, el líquido a destilar rebosa por encima del distribuidor, formándose canales de mayor espesor que la película fluyente. Aquí las moléculas destilables tienen que vencer una resistencia mayor para evaporarse, dando lugar a una destilación poco uniforme y a un sobre-calentamiento perjudicial. *Experimentalmente se ve que las velocidades de flujo máximas para aceites poco viscosos (tipo aceite de oliva) con el distribuidor totalmente abierto, son del orden de 35 cc./min., y para aceites muy viscosos del orden de 25 cc./min.*

B) La localización del Máximo de Eliminación de una substancia varía con la velocidad de flujo en el destilador, desplazándose hacia temperaturas más altas al aumentar esta velocidad (17).

Este efecto difícil de correlacionar hasta ahora por distintas instalaciones, ha sido estudiado y sistematizado según leyes definidas por los autores, ecuaciones II-64 y II-65. Como dato comparativo se puede dar el siguiente: GREEN y WATT (28), empleando un destilador con la misma superficie que el utilizado en el trabajo, obtienen el Máximo de Elimina-

ción del tocoferol a 170° C con una velocidad de flujo de 6 cc./min., y a 200° C con la de 14 cc./min., mientras que el resultado obtenido por los autores con una velocidad de flujo de 28 cc./min. fué de 190° C.

C) Para una misma intensidad de calefacción, la temperatura alcanzada por un aceite es diferente según sea la velocidad a que fluye. *Por ejemplo, un mismo aceite bajo condiciones idénticas de operación, alcanzó temperaturas de 90°-120°, y 140° C para velocidad de flujo 35, 25 y 18 cc./min., respectivamente.* Teniendo en cuenta que la temperatura debe mantenerse dentro de un error máximo de $\pm 1^\circ\text{C}$, es fácil comprender los efectos desastrosos que pueden causar las más pequeñas variaciones en la velocidad de flujo. Este hecho fué el que determinó las modificaciones al sistema de regulación del bombeo a que se hizo antes referencia y cuya solución definitiva fué la siguiente:

Se acondicionó un motor sincrono, al cual se le acopló un desmultiplicador, cuyo eje gira a 5 r./m. Este eje lleva una rueda dentada de plástico sobre la cual resbala una palanca que acciona alternativamente los interruptores de los dos electroimanes de la bomba de impulsión. Intercambiando ruedas de plástico con diverso número de dientes, se obtienen frecuencias de 10, 15, 25 y 30 emboladas por minuto, que cubren satisfactoriamente las necesidades de la operación.

Se ha comprobado experimentalmente que las velocidades de flujo permanecen constantes (dentro de un 10 por 100 de variación) para todos los aceites manejados hasta ahora, ya que el aumento de gasto que debería resultar por la disminución de la viscosidad con la temperatura es casi exactamente compensado por una disminución en la eficiencia volumétrica de la bomba al ser mayores las fugas que se producen entre el émbolo metálico y la pared de cristal.

2) Temperatura

La temperatura es una variable de operación fundamental para obtener resultados reproducibles. La temperatura debe mantenerse constante desde el principio hasta el final de cada "ciclo" del aceite por el destilador. La forma de las Curvas de Eliminación y la composición de los destilados puede variar de modo apreciable cuando no se mantiene esa constancia de la temperatura. Este hecho es aún más importante en las cercanías del Máximo de Eliminación (30).

Para lograr la estabilización de la temperatura es necesario controlar la calefacción en tal forma que el destilado entre al destilador precalentado a esa temperatura deseada, la mantenga en el intervalo de tiempo en que permanece sobre la superficie de destilación y salga con la misma temperatura que entró.

El problema no es sencillo debido a varias circunstancias. Las más importantes son:

1.^a La operación es intermitente y el destilando se enfría considerablemente durante los periodos de "espera".

2.^a Variación de la temperatura para cada ciclo de destilación.

Ya se ha dicho que los errores máximos admitidos son de $\pm 1^\circ\text{C}$, por lo que el control debe ser sumamente cuidadoso.

CICLO DE OPERACION

El ciclo de operación que se ha encontrado más conveniente en esta instalación consta de las siguientes fases:

1) *Fase de "espera"* (10 min.). — Durante este lapso de tiempo se permite el escurrido del destilado perteneciente a la fracción anterior, con el fin de que el condensador quede limpio y dispuesto para recibir la siguiente. En condiciones normales, el drenaje se efectúa satisfactoriamente en siete minutos. Al transcurrir éstos, se procede a cambiar el tubo de recogida correspondiente a la fracción siguiente.

Durante la espera, las resistencias de Precalentación y del Destilador deben conservarse a determinada temperatura, a fin de que al iniciarse la circulación el aceite alcance rápidamente la temperatura deseada. Las graduaciones a las que durante este periodo se dejan los potenciómetros son las que más adelante llamaremos "Graduaciones de Espera".

2) *Circulación del destilando* (tiempo variable). — Con la válvula entre los depósitos, en posición de cierre, se inicia la circulación del destilando, efectuando la operación isotérmica. Para ello se regulan las resistencias de tal manera que se alcance rápidamente un equilibrio térmico. Alcanzado éste, el destilando debe entrar a la temperatura deseada, conservarla a lo largo de su paso por el destilador y salir con la misma temperatura de entrada.

3) *Fase final* (tiempo variable). — Al terminar de pasar todo el aceite contenido en el depósito inferior se abre la válvula que lo separa del depósito superior y prosigue la circulación con el fin de que el aceite contenido en la tubería de la bomba y del precalentador tenga oportunidad de destilar. El tiempo que dura esta segunda circulación se calcula fácilmente conociendo el volumen contenido en la tubería y la velocidad de flujo del aceite. *En la instalación empleada dicho volumen es de 30 cc., por lo que el tiempo de esta segunda circulación para las velocidades normalmente empleadas es de 1 a 2 min.*

Al terminar la circulación del aceite se procede a repetir el ciclo a la siguiente temperatura.

CALIBRADO DE LAS VELOCIDADES

No es fácil determinar la velocidad con que, en un momento dado, está circulando un aceite, pero si es posible conocer la velocidad media con que se efectúa un ciclo. Para ello es necesario conocer el volumen total del

aceite que está circulando y el volumen muerto de la bomba de impulsión y el Precalentador. Este último comprende los tramos de tubería cuyos extremos son el nivel mínimo del depósito inferior y el nivel del Precalentador en que se inicia el derrame hacia el destilador. Este volumen muerto debe determinarse experimentalmente.

Con estos datos se pone en marcha el cronómetro en el momento en que el aceite llega al destilador, y se detiene cuando el depósito inferior se ha vaciado.

La diferencia entre los volúmenes total y muerto, dividida por el tiempo cronometrado, da la velocidad media de flujo.

El ajuste grueso de la velocidad se efectúa cambiando el disco dentado del regulador de la bomba. El calibrado fino se obtiene variando la longitud de la embolada mediante la mayor o menor separación de los dos electroimanes.

Con una frecuencia de embolada de 20 por minuto, la velocidad media de flujo para aceites de viscosidad semejante al de oliva, entre 50 y 100° C, debe estar comprendida entre 26 y 27 cc./min.

CALIBRADO TERMICO

Por lo dicho anteriormente es fácil comprender la importancia que tiene el calibrado térmico de la instalación.

Este calibrado consta de dos etapas sucesivas:

- 1) Calibrado preliminar del Mando "Precalentación".
- 2) Calibrado combinado de los mandos "Precalentación" y "Destilador".

CALIBRADO PRELIMINAR DEL MANDO "PRECALEFACCIÓN"

El objeto de esta operación es tener una idea aproximada de las temperaturas que se puede alcanzar con las distintas graduaciones del Potenciómetro de Precalentación. El calibrado preliminar se efectuó con un aceite lubricante poco viscoso (C-Ligero, Móvil Oil-C). En la figura V-2 se encuentran representadas gráficamente las temperaturas alcanzadas con diversas graduaciones de precalentación para velocidades del flujo de 18, 25 y 35 cc./min.

El ciclo de operación fué análogo al descrito con anterioridad, pero en este caso se fijó la graduación del Potenciómetro y se observó la temperatura alcanzada a la salida del tubo de precalentación.

CALIBRADO COMBINADO

Conociendo ya las temperaturas aproximadas que pueden alcanzar con el Potenciómetro de Precalentación, se puede comenzar el calibrado

definitivo para las operaciones normales (intervalos de temperaturas de 10 en 10° C).

Se realiza, en primer lugar, una experiencia en la que se coloca el Potenciómetro de Precalentación en las graduaciones correspondientes a las temperaturas que se desee operar (fig. V-2). Se hace un primer tanteo de los valores en que debe dejarse este Potenciómetro durante la Espera para que al comenzar a circular el aceite alcance rápidamente la temperatura deseada.

Durante el mismo ciclo se hacen unas pruebas iniciales que irán indicando los valores que hay que tomar en el Potenciómetro del Destilador, tanto durante la Operación como durante la Espera, para que el aceite mantenga su temperatura mientras cae por la superficie de destilación.

En la figura V-3 están representados los datos de *calibrado definitivo* del Potenciómetro de Precalentación durante la Operación de algunos de los aceites empleados en este Laboratorio, tales como aceite de oliva, acei-

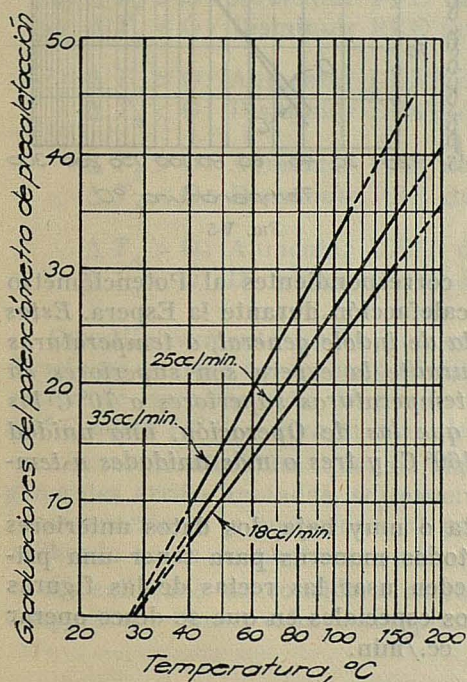


FIG. V-2

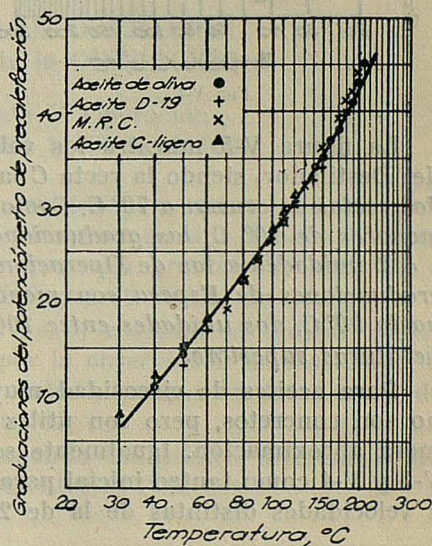


FIG. V-3

tes minerales y Mezclas de Rendimiento Constante, etc., para una velocidad de flujo de 25-27 cc./min.

Como se observa, todos los puntos pueden representarse razonablemente por las dos rectas dibujadas, pudiendo usarse, por tanto, como una primera aproximación para cualquier aceite.

En la figura V-4 se representan estas rectas (A) junto a las rectas (B), que corresponden a las graduaciones del Potenciómetro de Precalentación durante la Espera, estas últimas se obtuvieron en las mismas condiciones que las primeras.

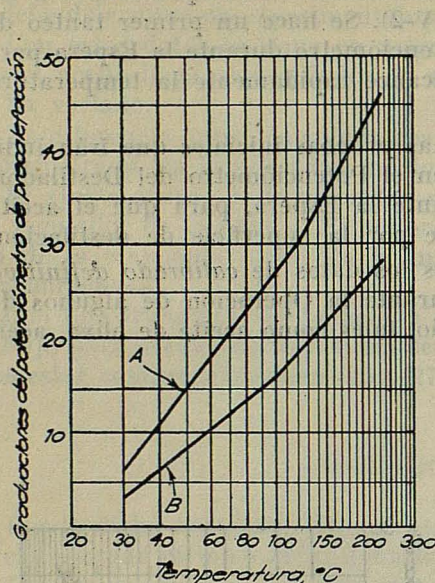


FIG. V-4

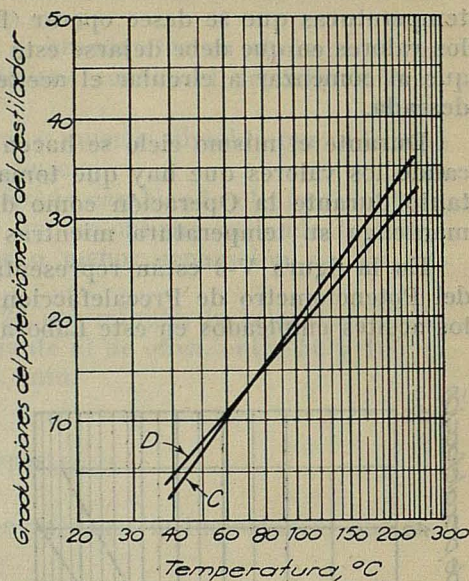


FIG. V-5

La figura V-5 muestra los valores correspondientes al Potenciómetro del Destilador, siendo la recta C la de calefacción durante la Espera. Estas dos rectas se cruzan a 70°C . Como regla de índole general, a temperaturas menores de 70°C , las graduaciones durante la espera son superiores en 1 ó 2 unidades a las de Operación. A temperaturas superiores a 70°C las graduaciones de Espera son menores que las de Operación, una unidad hasta 90°C , dos unidades entre 100 y 160°C , y tres o más unidades a temperaturas superiores.

Para aceites de viscosidad muy alta o muy baja, los datos anteriores no son concretos, pero son útiles de todas maneras para tener una primera aproximación. Igualmente se pueden usar las rectas de las figuras V-3 y V-4 como tanteo inicial para casos especiales en que se desee operar a velocidades distintas de la de 25-27 cc./min.

TECNICA DE CALIBRADO

Operando en el ciclo descrito anteriormente se inicia la operación colocando los Potenciómetros en sus posiciones de Espera. Al finalizar ésta e iniciarse la circulación se observan las temperaturas de entrada (T_1) y de salida (T_2) del destilador, cuidando de leer la primera una vez esta-

bilizada, y la segunda cuando hayan caído en el depósito unos 20 ó 30 cc. Al llegar a su término la fase de circulación se vuelven a leer las temperaturas de entrada (T_3) y salida (T_4) del destilador.

Si la temperatura que se desea alcanzar se representa por T , se pueden definir cuatro diferencias de temperaturas: ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 , ΔT_4 .

Tales que

$$\Delta T_1 = T - T_1$$

$$\Delta T_2 = T - T_2$$

$$\Delta T_3 = T - T_3$$

$$\Delta T_4 = T - T_4$$

Abreviando "Graduaciones del Potenciómetro de Precalentación" por PRE, y "Graduaciones del Potenciómetro del Destilador" por DEST, se pueden dar las siguientes reglas generales:

Si $\Delta T_1 > 0$: Aumentar PRE durante la ESPERA.

$\Delta T_1 < 0$: Disminuir PRE durante la ESPERA.

$\Delta T_2 > 0$: Aumentar DEST durante la ESPERA.

$\Delta T_2 < 0$: Disminuir DEST durante la ESPERA.

$\Delta T_3 > 0$: Aumentar PRE durante la OPERACION.

$\Delta T_3 < 0$: Disminuir PRE durante la OPERACION.

$\Delta T_4 > 0$: Aumentar DEST durante la OPERACION.

$\Delta T_4 < 0$: Disminuir DEST durante la OPERACION.

Cuantitativamente no se pueden dar reglas para saber cuántas graduaciones se debe aumentar o disminuir para corregir una T dada. *Con carácter de aproximación se puede decir que una graduación equivale a 2-3° C hasta 70° C, a 5 en la zona de 89-140, y a 10 de 150 en adelante.*

Las contradicciones que en algunos casos resultan al aplicar reglas generales arriba anotadas, se resuelven por la observación de las temperaturas anteriores y posteriores al punto dudoso, ya que en las Curvas de calibrado no se encuentran cambios bruscos.

El calibrado se considera correcto cuando las cuatro diferencias de temperatura tienen valores comprendidos entre $\pm 1^\circ \text{C}$.

AJUSTES DURANTE LA OPERACION

1) Cambios de temperatura durante la operación.

En esta categoría entran las pequeñas elevaciones o depresiones de temperatura debidas a causas fortuitas, tales como variaciones notables de la temperatura ambiente, variaciones no corregidas de la tensión de la

línea, pequeños defectos de calibrado, etc. Normalmente, las diferencias de temperatura producidas por esas causas no son mayores de 5° C.

Estos errores no son de importancia si se producen en la zona de precalefacción, porque allí la corrección de temperatura se efectúa en unos cuantos segundos al cambiar la graduación del potenciómetro.

En cambio, la temperatura de salida del destilador es mucho más lenta en reaccionar, y por ello la corrección debe ser mucho más drástica: *Si la temperatura es mucho mayor que la debida, es preciso apagar completamente la calefacción por un periodo de tiempo de 10 a 30 segundos. Si el error es por defecto, es conveniente elevar 10 puntos la graduación del potenciómetro durante un lapso de tiempo análogo al anterior.*

2) Sobrecalentamiento.

En algunos casos, durante el periodo de espera, hay un sobrecalentamiento del aceite que permanece en el tubo de precalefacción. Este fenómeno se manifiesta al comenzar la circulación por desprender burbujas gaseosas en gran abundancia, corriéndose el peligro de que haya salpicaduras que contaminen los destilados.

Para evitar este inconveniente ha dado buenos resultados la maniobra siguiente:

Apagar la precalefacción unos 15-30 segundos antes de iniciar la circulación, y al comenzar ésta, encender la precalefacción, dándole 3 ó 4 unidades más que las teóricas del calibrado. Al alcanzarse la temperatura de precalefacción deseada, se bajan las 3 ó 4 unidades en exceso y se continúa la operación normalmente.

Estos sobrecalentamientos se han presentado en forma intensa en el caso del aceite de oliva, el cual presenta dos zonas en las que probablemente hay descomposición térmica de algunos de sus componentes, con formación de productos volátiles. La primera zona se encuentra hacia los 120° C, y la segunda hacia los 180° C.

3) Iniciación de la operación a temperaturas superiores.

Generalmente, las operaciones de laboratorio comienzan a temperaturas bajas, del orden de 30-50° C, pero hay casos en los que es necesario iniciar el trabajo a temperaturas mayores. Casos como estos se presentan cuando se trata de agotar un aceite con respecto a algún componente que destila a temperaturas más o menos elevadas, cuando se reanuda una operación suspendida por cualquier causa, etc. En el caso de las Curvas de Eliminación, la operación ha de llevarse a cabo en forma ininterrumpida, ya que es indispensable para su reproducibilidad obtenerla siempre bajo idénticas condiciones. Salvo que la interrupción sea muy breve, es siempre aconsejable volver a repetir la operación.

En estos casos se procede de la manera siguiente:

1) Se prolonga el período inicial de Espera a 15 min. (para temperaturas del orden de 100° C) o a 20 min. (para temperaturas mayores de 150° C), poniendo el Potenciómetro de Precalentación en una graduación 2-3 unidades mayor que la normal, y el Potenciómetro del Destilador en la graduación correspondiente a la Operación.

2) Al iniciarse la circulación, al Potenciómetro de Precalentación se le dan de 3 a 10 unidades más que el valor normal, mientras que el Potenciómetro del Destilador se mantiene en la misma posición.

3) Se vigila cuidadosamente la operación para poder corregir rápidamente cualquier sobrecalentamiento o enfriamiento.

4) Se prosigue después normalmente, pero poniendo especial atención a los 2 ó 3 primeros puntos, pues la normalidad completa no viene sino después de ellos.

PROBLEMAS ESPECIALES

A) DESGASIFICACIÓN

La desgasificación es una operación sencilla, pero lenta. En general, se aceptaría por la mayoría de los investigadores la idea de desgasificar gota a gota, de tal manera que el aceite salga del desgasificador prácticamente libre de incondensables.

En la instalación utilizada por los autores se ha podido abreviar esta fase del trabajo desgasificando parcialmente en el desgasificador y terminando el proceso por circulación a través del Destilador. Siguiendo esta técnica se presenta el peligro de salpicaduras, pero operando cuidadosamente y con el distribuidor del destilador limpio, puede evitarse este inconveniente.

Para evitar el desgasificado rápido, los pasos a seguir son los siguientes:

1) Introducción rápida de unos 50 cc. del aceite que se va a procesar, manteniendo el desgasificador frío en caso de ser un aceite muy ligero con fracciones altamente volátiles, o calentando (graduación máxima: 23) en caso de tratarse de un aceite con pocas o ningunas fracciones volátiles.

2) Estos 50 cc. iniciales se hacen circular a través del destilador, dando o no calefacción según las normas dadas anteriormente y teniendo precaución de suspender el bombeo si se ve que hay peligro de salpicaduras. A los pocos minutos se logra el desgasificado completo de esta primera fracción.

3) Mientras la fracción previamente desgasificada se mantiene en circulación constante, se van agregando nuevas porciones de aceite más

o menos velozmente hasta haber introducido en la instalación todo el aceite que se va a destilar.

4) Se mantiene en circulación el aceite durante unos cinco minutos, pasados los cuales se cierra la válvula de bola que separa los dos depósitos. Al llenarse el depósito superior se abre dicha válvula, volviéndose a cerrar en cuanto se ha vaciado. Normalmente, dos o tres operaciones de este tipo son suficientes para lograr un desgasificado perfecto.

Con esta técnica se ha logrado desgasificar 450 cc. de aceites minerales en 20 minutos, y de aceites difíciles de desgasificar (impurificados con clorobenceno, alcohol, agua, etc.), en lapsos de tiempo de 75 minutos como máximo.

CAPITULO VI

PREPARACIÓN DE MEZCLAS DE RENDIMIENTO CONSTANTE

Introducción

Ya se ha señalado anteriormente la conveniencia de utilizar en la Destilación Molecular por ciclos, una Mezcla de Rendimiento Constante como vehículo (30). La M. R. C. debe tener las características de proporcionar a cada temperatura, y en la unidad de tiempo, una cantidad de destilado sensiblemente constante, y no interferir en la determinación analítica posterior de la sustancia útil destilada. Operando con un vehículo que cumpla estas condiciones es posible la destilación molecular de mezclas que contienen cantidades muy pequeñas de sustancias activas. La Curva de Eliminación de la sustancia útil resulta así totalmente reproducible y constituye la mejor aproximación a la curva ideal deducida teóricamente en el capítulo IV.

BAXTER, GRAY y TISCHER (2) han descrito la preparación de algunas Mezclas de Rendimiento Constante. Estas están constituidas por glicéridos volátiles, y no volátiles dentro de un determinado rango de temperatura, con una variación de rendimiento de destilación máxima de dos a uno, y se consideran adecuadas para las destilaciones analíticas por no tener dicha variación efecto apreciable sobre la forma de la Curva de Eliminación.

Esta M. R. C., constituida totalmente por glicéridos, es muy útil en todos los casos en que se trata de obtener la Curva de Eliminación de sustancias que, como las vitaminas, los ácidos grasos, etc., pueden analizarse fácilmente sin el empleo en la valoración del Índice de Saponificación (I. S.).

La parte experimental de próximos trabajos consiste esencialmente en la determinación de las Curvas de Eliminación de esteres butilicos que se han de valorar analíticamente mediante el I. S. Por tanto, no es posible, ya en principio, llevarla a cabo con una M. R. C. constituida por glicéridos como la descrita por BAXTER y colaboradores.

Por esta razón, ha sido necesario preparar una M. R. C. de I. S. prácticamente nulo que no interfiriera al determinar el contenido de ester por

el procedimiento citado. Los aceites minerales con I. S. prácticamente cero (10 g. consume algo menos de 0,1 cc. de KOH 0,5 N) y con rangos de destilación entre 50° y 200° C sirven para preparar una M. R. C. de estas características.

DETERMINACIONES EXPERIMENTALES

Se han estudiado los cuatro aceites siguientes:

1. Aceite B (C. A. M. P. S. A. L-3).
2. Aceite C-Ligero (Móvil-Oil, Oil-C).
3. Aceite C-Denso (Móvil-Oil, AF, año 1945).
4. Aceite D-19 (C. A. M. P. S. A., SAE-50).

Las Curvas de Rendimiento de estos cuatro aceites están representadas gráficamente en la figura VI-1.

Las cuatro Curvas de Rendimiento indican la analogía existente entre los aceites B y C-Ligero, por un lado, y el C-Denso y el D-19, por otro.

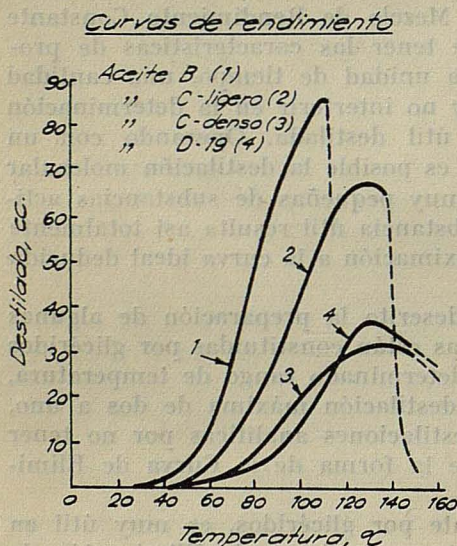


FIG. VI-1

El aceite B es más volátil que el C-Ligero, y el C-Denso presenta una curva más achatada que el D-19. Por ello se han escogido en principio los aceites B y C-Denso como constituyentes principales de la M. R. C. Es de notar también que el aceite C-Denso aislado puede considerarse como de rendimiento constante en la zona 100-180° C, quedando reducido el problema entonces a añadirle fracciones más volátiles que aumenten los destilados para temperaturas inferiores a 100° y que al mismo tiempo no modifiquen la forma general de la Curva de Rendimiento.

Para ver el efecto que sobre el aceite C-Denso ejerce el aceite B, se hicieron pruebas con mezclas de ellos, partiendo de un volumen total de 400 cc. y en las proporciones que se indican en la Tabla VI-I.

TABLA VI-I

| Mezcla | % C-Denso | % B |
|--------|-----------|-----|
| M-3 | 34 | 66 |
| M-4 | 50 | 50 |
| M-5 | 75 | 25 |

En las figuras VI-2 y VI-3 están representadas las Curvas de Rendimiento de dos de dichas mezclas. Para comparación se muestran también las "curvas suma" de "destilados teóricos" que deberían resultar si se cumplierse totalmente la ley de aditividad en las Mezclas Binarias de estos aceites.

Es interesante observar que la diferencia entre las "curvas suma" obtenidas de los "destilados teóricos" y las experimentales son menores

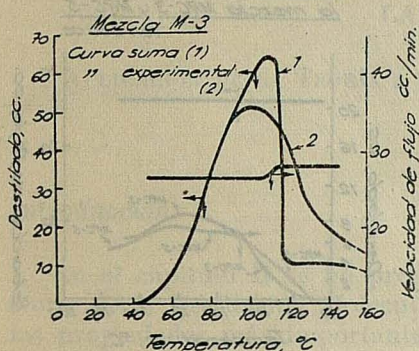


FIG. VI-2

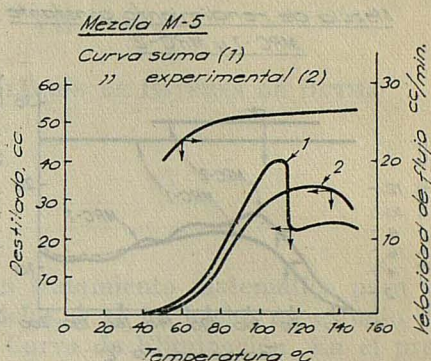


FIG. VI-3

a medida que aumenta la concentración del aceite C-Denso, rico en fracciones menos volátiles.

Al comparar las figuras VI-2 y VI-3 se observa más achatamiento en la Curva de Rendimiento a medida que la cantidad de residuo (fracciones menos volátiles) aumenta. Teniendo esto en cuenta se realizó un ensayo añadiendo a la mezcla M-5, que presenta las mejores características, una cierta cantidad de residuo de aceite de oliva obtenido por destilación molecular de la parte volátil a 210° C.

La supuesta influencia del residuo se confirma plenamente, resultando una Curva de Rendimiento más tendida y achatada que cualquiera de las anteriores.

En la figura VI-4 se han representado gráficamente los resultados obtenidos en la destilación de la M. R. C.-1, constituida por 40 % de M-5 y 60 % de residuo de aceite de oliva. Puede observarse que entre las temperaturas de 80 a 200° C ya se cumplen las condiciones para una Mezcla de Rendimiento Constante.

Sin embargo, con el fin de aumentar la proporción de destilado en las fracciones inferiores de 80° C, se le añadió una parte volátil, obtenida del aceite B a 70° durante tres destilaciones sucesivas a esa temperatura. (El destilado representaba un 14,5 % del volumen original de aceite B).

Con estas fracciones volátiles se preparó la M. R. C. 2, que quedó constituida por 38,4 % de M-5, 3,8 % de fracciones volátiles y 57,8 % de residuo de aceite de oliva. Los resultados de la destilación (fig. VI-4) indican un aumento apreciable de destilado en las primeras fracciones.

La sustitución en la M. R. C.-2 de la fracción volátil de aceite B por aceite B-1 de análoga procedencia al anterior, aunque ligeramente más volátil, constituye la siguiente: 10 % de B-1, 30 % de C-Denso y 60 % de residuo de oliva. Los resultados de la destilación de esta M. R. C. se han representado gráficamente en la figura VI-5. El comportamiento de M. R. C.-3 resulta intermedio entre las M. R. C.-1 y -2.

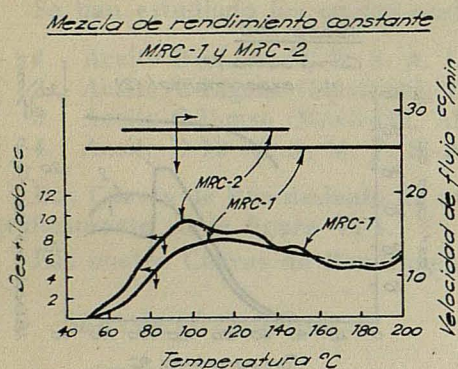


FIG. VI-4

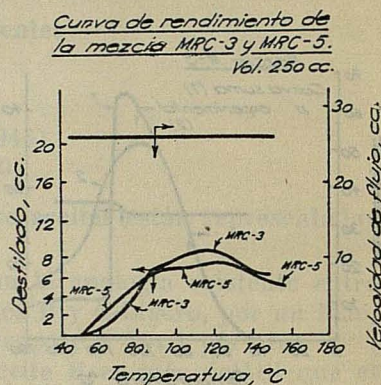


FIG. VI-5

Puesto que la cantidad destilada en las primeras fracciones de la M. R. C. 3 es insuficiente, se le agregaron para aumentarla fracciones volátiles del aceite B-1, obtenidas de tres destilaciones sucesivas a 70°C. (El destilado representaba un 20,8 % del volumen original del aceite B-1). Con ellas se prepararon las mezclas M. R. C.-4 y M. R. C.-5, cuyas composiciones se indican en la Tabla VI-II.

TABLA VI-II

| | M. R. C.-4 | M. R. C.-5 |
|---|------------|------------|
| Aceite B-1 | 9,5 | 10 |
| C-Denso | 28,5 | 30 |
| Fracciones volátiles del aceite B-1 hasta 70°C | 2,0 | 4 |
| Residuo del aceite de oliva | 60,0 | 56 |
| | 100,0 | 100 |

La M. R. C.-4 posee características muy parecidas a la M. R. C.-3. La mezcla M. R. C.-5 es la de mejores propiedades como Mezcla de Rendimiento Constante entre todas las preparadas. Los resultados se han representado gráficamente en la figura VI-5.

La M. R. C.-5, cuyas características son excelentes, es la que se ha utilizado en las destilaciones de esteres butílicos, a que se aludirá en un trabajo posterior, proporcionando muy buenos resultados.

CAPITULO VII

APLICACIÓN DE LA TEORÍA A LA DESTILACIÓN DE ESTERES DE BUTILO

Introducción

En el capítulo II se ha propuesto un tratamiento matemático para la teoría de la Destilación Molecular por ciclos, y se ha hecho un estudio de las propiedades más importantes de la Curva de Eliminación. En el presente se aplica dicho tratamiento a los resultados experimentales obtenidos con laurato, oleato y palmitato de butilo.

DESTILACION DE ESTERES BUTILICOS

PARTE EXPERIMENTAL

Siguiendo la técnica descrita con anterioridad en el capítulo V se determinaron las Curvas de Eliminación del laurato, palmitato y oleato de butilo, a diferentes concentraciones.

Los ésteres fueron de procedencia americana, cedidos gentilmente por Arnold Hoffmann and Co. Inc. (Providence, R. I.). La pureza de estos ésteres es muy elevada. Partiendo de los datos suministrados por la mencionada Casa, se obtiene:

| | |
|---------------------------|---------------|
| Laurato de butilo | Pureza 93,4 % |
| Palmitato de butilo | Pureza 99,5 % |
| Oleato de butilo | Pureza 96,0 % |

Los cálculos posteriores se pueden hacer con poco error tomando como base las purezas antes apuntadas. Las impurezas tienen escasa influencia, dadas las condiciones de destilación.

Todas las Curvas de Eliminación se realizaron con ayuda de la Mezcla de Rendimiento Constante, M. R. C.-5. La cantidad inicial fué en total, para todos los casos, 254 cc. aprox.

Las fracciones destiladas se recogieron en tubos graduados tarados

previamente. La cantidad de destilado se dedujo por diferencia de pesadas, y el éster se valoró por medio del Índice de Saponificación.

Durante toda la serie de destilaciones, el comportamiento del aparato fué excelente, y el control de las variables de operación, prácticamente perfecto. Las temperaturas se precisaron dentro de $\pm 1^\circ\text{C}$.

En las Tablas VII-I, II y III se indican los resultados obtenidos en las diversas destilaciones, a la vez que los datos más útiles en el control de la destilación.

TABLA VII-I
200 m. e. ésteres/litro

| Fracción | Temp. ° C | Presión μ | DESTILADO | | ANÁLISIS | | | Flujo cc./min. |
|---|--------------|--------------|-----------|-------|----------|-------|---------|-------------------|
| | | | cc. | g. | I. S. | m. e. | % dest. | |
| Laurato de butilo (14,66 g., 17,1 cc.). Vol. 267 cc. | | | | | | | | |
| 1 | 50 | 1,3 | 1,5 | 1,20 | 99,0 | 2,12 | 3,97 | 25,1 |
| 2 | 60 | 0,85 | 4,2 | 3,70 | 11,31 | 7,46 | 14,00 | 26,1 |
| 3 | 70 | 0,6 | 9,0 | 7,65 | 116,8 | 15,91 | 29,80 | 26,9 |
| 4 | 80 | 0,2 | 12,1 | 0,30 | 87,6 | 16,10 | 30,20 | 27,2 |
| 5 | 90 | 0,1 | 9,3 | 8,18 | 59,6 | 8,70 | 16,30 | 27,1 |
| 6 | 100 | < 0,1 | 8,0 | 6,82 | 24,7 | 3,01 | 5,64 | 27,1 |
| 7 | 110 | " | 8,0 | 6,73 | 9,8 | 1,17 | 2,19 | 27,9 |
| 8 | 120 | " | 7,6 | 6,40 | 5,0 | 0,57 | 1,07 | 27,8 |
| 9 | 130 | " | 7,2 | 6,15 | 3,0 | 0,33 | 0,62 | 27,0 |
| Palmitado de butilo (16,9 g., 19,5 cc.). Vol. 270 cc. | | | | | | | | |
| 1 | 50 | 1,3 | 0,2 | 0,30 | 44,3 | 0,24 | 0,45 | 26,1 |
| 2 | 60 | 1,0 | 1,3 | 1,00 | 25,0 | 0,45 | 0,84 | 27,6 |
| 3 | 70 | 0,9 | 3,7 | 3,00 | 21,7 | 1,16 | 2,15 | 27,8 |
| 4 | 80 | 0,5 | 6,2 | 5,25 | 29,6 | 2,78 | 5,15 | 28,2 |
| 5 | 90 | 0,2 | 11,2 | 9,55 | 51,3 | 8,74 | 16,20 | 26,8 |
| 6 | 100 | 0,1 | 14,7 | 12,55 | 68,5 | 15,33 | 28,40 | 27,8 |
| 7 | 110 | < 0,1 | 13,5 | 11,50 | 61,6 | 12,65 | 23,50 | 28,0 |
| 8 | 120 | " | 8,7 | 8,25 | 44,0 | 6,48 | 12,02 | 28,3 |
| 9 | 130 | " | 7,9 | 6,80 | 24,1 | 2,93 | 5,44 | 28,5 |
| 10 | 140 | " | 6,1 | 5,35 | 12,7 | 1,21 | 2,24 | 28,3 |
| 11 | 150 | " | 5,5 | 4,80 | 9,9 | 0,85 | 1,58 | 27,0 |
| Oleato de Butilo (19,15 g., 22,2 cc.). Vol. 272 cc. | | | | | | | | |
| 1 | 50 | 1,7 | 0,2 | 0,20 | 51,6 | 0,18 | 0,34 | 26,6 |
| 2 | 60 | 1,3 | 1,2 | 0,90 | 23,9 | 0,38 | 0,72 | 27,4 |
| 3 | 70 | 0,9 | 3,3 | 2,55 | 22,5 | 1,02 | 1,93 | 27,6 |
| 4 | 80 | 0,6 | 5,5 | 4,75 | 28,1 | 2,38 | 4,50 | 27,7 |
| 5 | 90 | 0,2 | 8,9 | 7,45 | 28,1 | 2,38 | 4,50 | 27,7 |
| 6 | 100 | 0,1 | 12,4 | 10,60 | 60,9 | 11,51 | 21,80 | 26,8 |
| 7 | 110 | 0,1 | 14,2 | 12,10 | 71,0 | 15,30 | 28,90 | 26,9 |
| 8 | 120 | < 0,1 | 11,6 | 10,40 | 62,5 | 11,59 | 21,90 | 27,4 |
| 9 | 130 | " | 8,4 | 7,60 | 40,5 | 5,49 | 10,38 | 27,8 |
| 10 | 140 | " | 5,8 | 5,45 | 24,0 | 2,33 | 4,40 | 26,5 |
| 11 | 150 | " | 5,0 | 4,75 | 16,3 | 1,38 | 2,61 | 27,2 |
| 12 | 160 | " | 4,2 | 4,00 | 13,8 | 0,99 | 1,87 | 29,7 |

TABLA VII-II
100 m. e. ésteres/litro

| Fracción | Temp. °C | Presión μ | DESTILADO | | ANÁLISIS | | | Flujo cc./min. |
|---|-------------|--------------|-----------|------|----------|-------|---------|-------------------|
| | | | cc. | gr. | I. S. | m. e. | % dest. | |
| Laurato de butilo (7,08 g., 8,3 cc.). Vol 218 cc. | | | | | | | | |
| 1 | 50 | 1,3 | 1,2 | 1,45 | 40,4 | 1,4 | 4,02 | 26,8 |
| 2 | 60 | 1,7 | 2,2 | 2,17 | 80,0 | 3,10 | 11,95 | 26,3 |
| 3 | 70 | 0,9 | 5,6 | 4,89 | 78,5 | 6,84 | 26,40 | 26,6 |
| 4 | 80 | 0,2 | 8,1 | 7,26 | 69,3 | 8,96 | 34,60 | 26,6 |
| 5 | 90 | 0,1 | 8,3 | 7,35 | 15,9 | 2,09 | 8,07 | 27,8 |
| 6 | 100 | < 0,1 | 8,2 | 7,35 | 15,9 | 2,09 | 8,07 | 27,8 |
| 7 | 110 | " | 7,7 | 7,04 | 6,7 | 0,84 | 3,24 | 27,5 |
| 8 | 120 | " | 7,0 | 6,48 | 3,2 | 0,37 | | 28,5 |
| 9 | 130 | " | 7,3 | 6,77 | 27,0 | 3,26 | | 28,5 |
| Palmitato de butilo (8,7 g., 9,35 cc.) Vol. 260 cc. | | | | | | | | |
| 1 | 50 | 2 | 0,3 | 0,38 | 19,6 | 0,18 | 0,50 | 27,0 |
| 2 | 60 | 1,7 | 0,9 | 1,07 | 15,3 | 0,29 | 1,12 | 26,1 |
| 3 | 70 | 0,9 | 3,2 | 2,64 | 11,9 | 0,56 | 2,16 | 26,9 |
| 4 | 80 | 0,5 | 5,8 | 4,95 | 20,5 | 1,81 | 6,99 | 27,3 |
| 5 | 90 | 0,2 | 8,5 | 7,25 | 32,0 | 4,14 | 16,00 | 28,4 |
| 6 | 100 | 0,2 | 10,2 | 8,70 | 42,5 | 6,59 | 25,40 | 28,2 |
| 7 | 110 | < 0,1 | 9,3 | 7,95 | 41,1 | 5,83 | 22,50 | 27,4 |
| 8 | 120 | " | 8,1 | 6,92 | 27,9 | 3,44 | 13,30 | 28,0 |
| 9 | 130 | " | 7,4 | 6,82 | 17,2 | 2,09 | 8,07 | 27,9 |
| 10 | 140 | " | 7,5 | 6,04 | 9,1 | 0,98 | 3,78 | 28,5 |
| 11 | 150 | " | 6,1 | 5,23 | 7,1 | 0,66 | | |
| Oleato de butilo (9,2 g., 10,6 cc.) Vol. 260 cc. | | | | | | | | |
| 1 | 50 | 1,7 | 0,2 | 0,20 | — | — | — | 26,3 |
| 2 | 60 | 1,0 | 1,5 | 1,34 | 13,4 | 0,32 | 1,18 | 26,5 |
| 3 | 70 | 0,9 | 3,5 | 2,88 | 10,2 | 0,52 | 1,92 | 27,0 |
| 4 | 80 | 0,3 | 5,7 | 4,88 | 13,6 | 1,10 | 4,40 | 26,7 |
| 5 | 90 | 0,2 | 7,7 | 6,92 | 23,8 | 2,96 | 10,90 | 27,3 |
| 6 | 100 | 0,1 | 10,1 | 8,63 | 35,2 | 5,41 | 20,0 | 27,5 |
| 7 | 110 | < 0,1 | 10,3 | 8,82 | 40,1 | 6,31 | 23,3 | 26,9 |
| 8 | 120 | " | 10,4 | 9,35 | 34,1 | 5,68 | 19,5 | 28,0 |
| 9 | 130 | " | 8,1 | 6,97 | 21,6 | 2,69 | 9,91 | 28,0 |
| 10 | 140 | " | 6,1 | 5,72 | 11,8 | 1,20 | 4,42 | 27,4 |
| 11 | 150 | " | 5,6 | 4,89 | 7,5 | 0,65 | 2,40 | 27,0 |
| 12 | 160 | " | 5,2 | 4,63 | 7,0 | 0,58 | 2,14 | 27,7 |

TABLA VII-III

50 m. e. ésteres/litro

| Fracción | Temp. ° C | Presión μ | DESTILADO | | ANÁLISIS | | | Flujo cc./min. |
|---|--------------|--------------|-----------|------|----------|-------|---------|-------------------|
| | | | cc. | g. | I. S. | m. e. | % dest. | |
| Laurato de butilo (3,5 g., 4,1 cc.) Vol. 225 cc. | | | | | | | | |
| 1 | 50 | 0,9 | 0,2 | 0,20 | | | | 26,5 |
| 2 | 60 | 0,9 | 2,3 | 1,97 | 3,85 | 1,35 | 10,04 | 26,0 |
| 3 | 70 | 0,6 | 4,6 | 4,10 | 40,0 | 2,99 | 23,1 | 27,0 |
| 4 | 80 | 0,2 | 7,3 | 6,10 | 37,6 | 4,09 | 31,6 | 27,2 |
| 5 | 90 | 0,2 | 7,3 | 6,10 | 37,6 | 4,09 | 31,6 | 27,2 |
| 6 | 100 | < 0,1 | 7,4 | 6,70 | 14,0 | 1,67 | 12,9 | 28,0 |
| 7 | 110 | " | 7,0 | 6,36 | 6,14 | 0,69 | 5,3 | 28,7 |
| 8 | 120 | " | 7,4 | 6,77 | 3,38 | 0,41 | 3,2 | 28,8 |
| 9 | 130 | " | 8,3 | 7,23 | 2,06 | 0,26 | 2,0 | 28,4 |
| 10 | 140 | " | 6,6 | 6,00 | 2,11 | 0,23 | 1,8 | |
| Palmitato de butilo (4,05 g., 4,6 cc.) Vol. 255 cc. | | | | | | | | |
| 1 | 50 | 2,5 | 0,2 | | | | | 27,3 |
| 2 | 60 | 2,5 | 1,8 | 1,42 | 7,7 | 0,19 | 1,5 | 26,4 |
| 3 | 70 | 0,9 | 3,3 | 3,05 | 6,07 | 0,33 | 2,5 | 27,0 |
| 4 | 80 | 0,2 | 5,4 | 4,45 | 8,91 | 0,71 | 5,5 | 27,5 |
| 5 | 90 | < 0,1 | 6,8 | 5,97 | 13,80 | 1,47 | 11,3 | 27,3 |
| 6 | 100 | " | 8,1 | 7,33 | 11,15 | 2,60 | 20,1 | 27,4 |
| 7 | 110 | " | 8,5 | 7,63 | 20,15 | 2,74 | 21,2 | 28,5 |
| 8 | 120 | " | 8,1 | 7,35 | 18,00 | 2,36 | 18,2 | 29,0 |
| 9 | 130 | " | 9,1 | 7,80 | 12,90 | 1,80 | 13,9 | 29,6 |
| 10 | 140 | " | 7,4 | 6,88 | 9,24 | 1,18 | 9,1 | 29,2 |
| 11 | 150 | " | 6,9 | 6,02 | 7,30 | 0,78 | 6,0 | 28,8 |
| 12 | 160 | " | | | | | | |
| Oleato de butilo (4,6 g., 5,3 cc.) Vol. 255 cc. | | | | | | | | |
| 1 | 50 | 1,3 | 0,4 | 0,35 | | | | 26,0 |
| 2 | 60 | 0,6 | 1,9 | 1,55 | 6,95 | 0,19 | 1,5 | 25,5 |
| 3 | 70 | 0,6 | 3,5 | 3,24 | 4,85 | 0,28 | 2,1 | 26,2 |
| 4 | 80 | 0,2 | 6,0 | 4,93 | 6,91 | 0,61 | 4,7 | 26,3 |
| 5 | 90 | 0,1 | 7,6 | 6,43 | 11,37 | 1,30 | 10,0 | 26,6 |
| 6 | 100 | < 0,1 | 7,6 | 6,42 | 17,4 | 1,99 | 15,2 | 27,1 |
| 7 | 110 | " | 8,1 | 7,32 | 21,15 | 2,76 | 21,1 | 27,0 |
| 8 | 120 | " | 9,2 | 7,78 | 20,65 | 2,86 | 21,9 | 27,2 |
| 9 | 130 | " | 7,1 | 6,09 | 16,00 | 1,74 | 13,3 | 27,0 |
| 10 | 140 | " | 6,7 | 6,09 | 10,45 | 1,13 | 8,6 | 26,4 |
| 11 | 150 | " | 6,1 | 5,28 | 7,59 | 0,71 | 5,4 | 28,2 |
| 12 | 160 | " | 6,1 | 5,36 | 7,50 | 0,72 | 5,5 | 27,6 |

Las figuras VII-1, VII-2 y VII-3 muestran las Curvas de Eliminación de cada éster a las concentraciones que se indican. En ordenadas se expresan los miliequivalentes de éster destilados a cada temperatura.

CURVAS DE ELIMINACIÓN DE ESTERES 0,2M

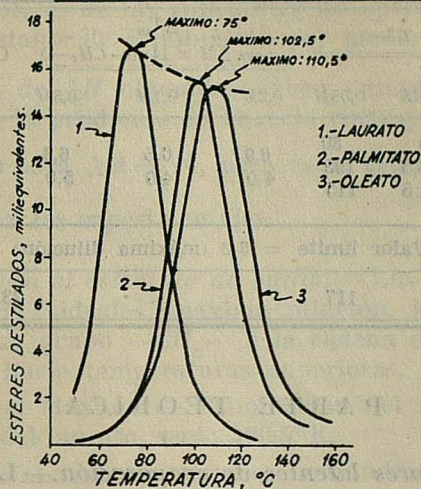


FIG. VII-1

ESTERES 0,1M

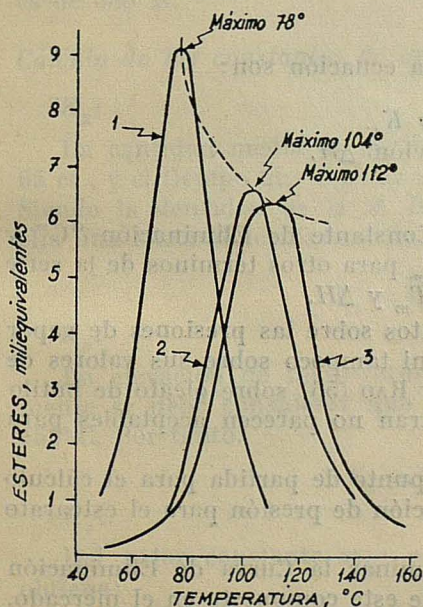


FIG. VII-2

ESTERES 0,05M

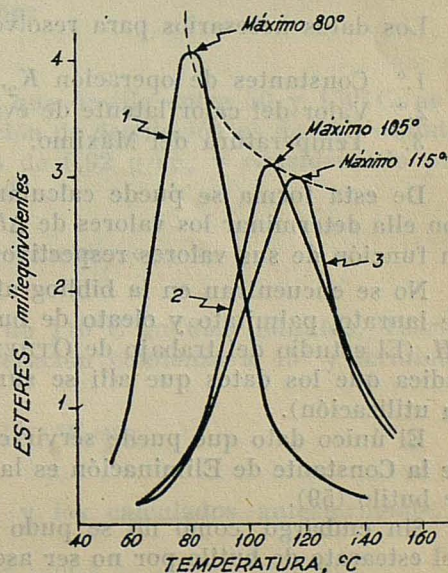


FIG. VII-3

Los valores obtenidos gráficamente por interpolación para las temperaturas del Máximo vienen indicadas en la Tabla VII-IV para cada una de las concentraciones estudiadas.

TABLA VII-IV

| Esteres butilicos | $T_m - 273$ | | | ΔT_m para $\Delta M = 14; (-CH_2-)$ | | | ΔH Cal/mol | $14 \frac{dT_m}{dM}$ | $\frac{d^2T_m}{dM^2} \cdot 10^3$ |
|--------------------------------------|-------------|-------|-------|--|------|------|-----------------------|----------------------|----------------------------------|
| | | | | | | | | | |
| | 0,2M | 0,1M | 0,05M | 0,2M | 0,1M | 0,5M | | | |
| Laurato | 75 | 78 | 80 | 6,9 | 6,5 | 6,3 | 17,800 | 7,7 | -2,8 |
| Palmitato ... | 102,5 | 103,5 | 105 | 4,0 | 4,0 | 5,0 | 21,700 | 5,9 | -1,9 |
| Oleato | 110,5 | 111,5 | 115 | | | | 23,400 | 5,4 | -1,6 |
| Valor límite = 6,2 (máxima dilución) | | | | | | | | | |
| Estearato ... | | | 117 | | | | 23,900 | 5,3 | -1,5 |

PARTE TEORICA

Cálculo de los calores latentes de evaporación.—La ecuación más útil para este cálculo es la II-27.

$$\frac{\Delta H}{T_m} (K_3 K_4 - K_2 T_m) = C$$

Los datos necesarios para resolver esta ecuación son:

- 1.º Constantes de operación K_2 , K_3 y K_4 .
- 2.º Valor del calor latente de evaporación, ΔH .
- 3.º Temperatura del Máximo.

De esta forma se puede calcular la Constante de Eliminación "C" y con ella determinar los valores de ΔH y T_m para otros términos de la serie en función de sus valores respectivos de T_m y ΔH .

No se encuentran en la bibliografía datos sobre las presiones de vapor de laurato, palmitato y oleato de butilo, ni tampoco sobre sus valores de ΔH . (El estudio del trabajo de OTHEMER y RAO (56) sobre oleato de butilo indica que los datos que allí se suministran no parecen aceptables para su utilización).

El único dato que puede servir como punto de partida para el cálculo de la Constante de Eliminación es la ecuación de presión para el estearato de butilo (59).

Sin embargo, como no se pudo determinar la Curva de Eliminación del estearato de butilo por no ser asequible este compuesto en el mercado, los resultados obtenidos experimentalmente de las temperaturas del Máxi-

mo para laurato, palmitato y oleato de butilo (se utilizarán las correspondientes a la mayor dilución), se aplicarán a la teoría en la forma siguiente:

1.º Se deducirá de los datos experimentales la temperatura que ha de corresponder al Máximo de Eliminación del estearato de butilo.

2.º Con este valor, el de las constantes de operación y el de ΔH (59) se calculará la Constante de Eliminación por medio de la II-37.

3.º Los valores de ΔH obtenidos deben cumplir una función lineal respecto de M , y de la pendiente de la recta correspondiente se calcularán los valores de $\frac{dT}{dM}$ para $\Delta M = 14$, para estos ésteres. Los resultados habrán de coincidir con los experimentales.

Cálculo de T_m para el estearato de butilo.—Los resultados experimentales para condiciones ideales (máxima dilución, indican, Tabla VII-IV) que la adición de un grupo $-CH_2-$ a la cadena desplaza el Máximo de Eliminación $6,2^\circ C$ hacia temperaturas superiores.

De esta forma, el Máximo de Eliminación del estearato, a partir del valor experimental del laurato, será: $390,5^\circ K$.

Este valor está totalmente de acuerdo como indican GRAY y CAWLEY (27) con un desplazamiento de la Temperatura del Máximo de $-2^\circ C$, aproximadamente, por introducción en la cadena de un doble enlace. El valor experimentalmente encontrado para el Máximo de oleato de butilo es de $388^\circ K$.

Cálculo de las constantes de operación:

K_2 :

La cantidad media de M. R. C.-5 que destila entre 50 y $150^\circ C$, es de 65 cc., y el tiempo que dura la operación de destilación es de $89,5$ minutos. Siendo la densidad de la M. R. C.-5 de $0,92$ g/cc., y considerando para ella una Masa Molecular media de 250 :

$$K_2 = 4,46 \cdot 10^{-5} \text{ moles/seg.}$$

K_3 :

La elevación de temperatura es de $110^\circ C$ en $89,5$ minutos. Teóricamente se debe considerar que la operación comienza a 45° y termina a $155^\circ C$. Por tanto,

$$K_3 = 2,05 \cdot 10^{-2} ^\circ K/\text{seg.}$$

K_4 :

Del valor constante $m_{T_0} = 0,55$ y los calculados anteriormente, se obtiene:

$$K_4 = 1,25 \text{ moles.}$$

CALCULO DE LA CONSTANTE DE ELIMINACION

Mediante el valor de ΔH del estearato de butilo (59) y los de T_m , K_2 , K_3 y K_4 acabados de calcular, se deduce por medio de la II-37.

$$C = 0,502$$

 RESULTADOS DEL CALCULO DE ΔH PARA LOS ESTERES DE BUTILO

Aplicando en la II-37 los valores de "C" y de T_m (valor experimental) (Tabla VII-IV), se obtienen para ΔH los valores que se indican en la misma.

La función que liga ΔH con M se encuentra representada en la figura VII-4 y corresponde a:

$$\Delta H = 72,1M - 1.000 \quad \text{VII-1}$$

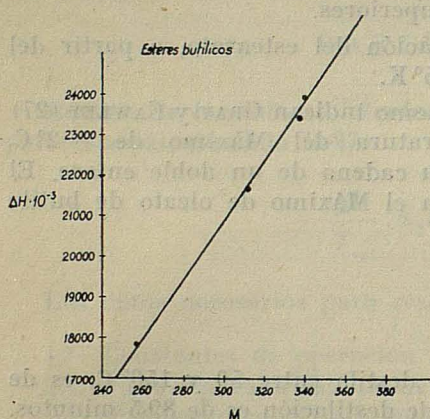


FIG. VII-4

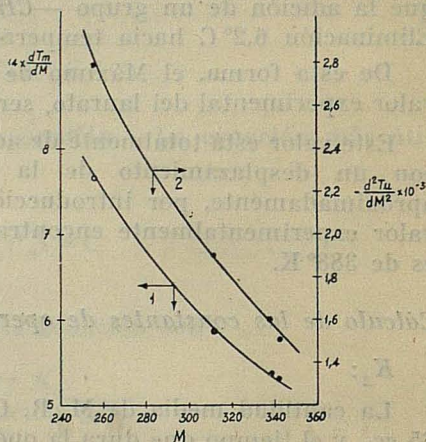


FIG. VII-5

COMPROBACION TEORICA DE LOS DESPLAZAMIENTOS DE LA TEMPERATURA DEL MAXIMO DE ELIMINACION

Sustituyendo en la II-47

$$\frac{dT_m}{dM} = \frac{D}{K_3 K_4} \frac{T_m}{\Delta H} (K_3 K_4 - K_2 T_m)$$

el valor de D por el coeficiente angular de la recta que expresa la ecuación VII-1 y los determinados para T_m y ΔH , se obtienen los valores de $\frac{dT_m}{dM}$, que, multiplicados por 14, se indican en la Tabla VII-IV y en la curva 1

de la figura VII-5. Estos valores corresponden a la inclusión en la cadena de un grupo $-\text{CH}_2-$.

El valor medio de ΔT_m para $\Delta M = 14$ es, como era de esperar, aproximadamente igual al valor medio experimental, $6,1^\circ \text{C}$., obtenido para condiciones límites de dilución.

Análogamente, por sustitución de valores en la II-48

$$\frac{d^2 T_m}{dM^2} = 2 \frac{dT_m}{dM} \left[\frac{1}{T_m} \frac{dT_m}{dM} - \frac{D}{H} \right]$$

se obtienen asimismo los de $\frac{d^2 T_m}{dM^2}$, que se indican en la Tabla VII-IV y en la curva 2 de la figura VII-5.

COMENTARIO A LOS RESULTADOS OBTENIDOS

En primer lugar, debe hacerse notar que las posiciones de los Máximos de Eliminación, a cualquiera de las concentraciones estudiadas, determinan, de acuerdo con la teoría, una curva de tipo hiperbólico, como puede verse en las figuras VII-1 VII-2 y VII-3. Sin embargo, al comparar entre sí las Temperaturas de los Máximos para un mismo éster a diferentes concentraciones iniciales, se observa que éstas muestran experimentalmente una tendencia a desplazarse hacia valores menores conforme aumenta la concentración (Tabla VII-IV) lo que está de acuerdo con la teoría. El tratamiento matemático descrito en el capítulo II es aplicable solamente para un comportamiento totalmente ideal de la mezcla a destilar, y parece ser, en vista de los resultados experimentales, que esta condición no se cumple en las disoluciones destiladas. La concentración mínima a que se puede operar con estos ésteres es de 0,05 M, debido a la precisión que se alcanza mediante el Índice de Saponificación para valorar la cantidad de éster destilada en cada fracción.

Esta variación del Máximo de Eliminación al aumentar la concentración, fuera ya de la región ideal, será nuevamente observada en el próximo capítulo.

CAPITULO VIII

ESTUDIO TEORICO DE LA ADITIVIDAD DE CURVAS
DE ELIMINACION

INTRODUCCIÓN

En el capítulo IV se ha expuesto el cálculo teórico de las Curvas de Eliminación. En el presente se aplica dicho cálculo a los Esteres de Butilo y se comparan los resultados obtenidos con las correspondientes Curvas de Eliminación experimentales. Se amplía la teoría matemática al caso de la destilación simultánea de varias sustancias útiles, deduciéndose una expresión que permite el cálculo teórico de la Curva Suma de las Curvas de Eliminación, "Curva Compuesta" (30) correspondiente.

TEORIA

A partir de la ecuación de Langmuir-Knudsen modificada, se obtuvo la ecuación II-27 que puede expresarse también en la forma:

$$n = \frac{N_0 K A \varphi(T)}{V \sqrt{2\pi M R T}} e^{\psi(T)}$$

siendo equivalente a la:

$$n = \alpha \frac{K \varphi(T)}{V \sqrt{M T}} N_0 e^{\psi(T)} \quad \text{VIII - 1}$$

tomando

$$\alpha = \frac{A}{V \sqrt{2\pi R}}$$

Considerando dos sustancias que destilan simultáneamente (subíndices 1 y 2), las correspondientes cantidades destiladas expresadas en moles/seg. según VIII - 1:

$$n_1 = \alpha \frac{[K \varphi(T)]_1}{V \sqrt{M_1 T}} N_0 e^{\psi_1(T)} \quad \text{y} \quad n_2 = \alpha \frac{[K \varphi(T)]_2}{V \sqrt{M_2 T}} N_0 e^{\psi_2(T)}$$

y los moles totales/seg. destilados de ambos componentes a esa temperatura serán:

$$n_1 + n_2 = \alpha \left[\frac{[K\varphi(T)]_1}{\sqrt{M_1 T}} N_{01} e^{\psi_1(T)} + \frac{[K\varphi(T)]_2}{\sqrt{M_2 T}} N_{02} e^{\psi_2(T)} \right] \quad \text{VIII-2}$$

Esta ecuación puede ser transformada por medio de las:

$$\gamma = \frac{N_{02}}{N_{01}} \quad \text{VIII-3}$$

$$\varepsilon(T) = \frac{[K\varphi(T)]_2}{[K\varphi(T)]_1} \quad \text{VIII-5}$$

$$\delta = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad \text{VIII-4}$$

$$\psi_2(T) = \psi_1(T) + \chi(T) \quad \text{VIII-6}$$

resultando:

$$n_1 + n_2 = \alpha \frac{[K\varphi(T)]_1}{\sqrt{M_1 T}} N_{01} e^{\psi_1(T)} \left[1 + \frac{\varepsilon(T)\gamma}{\delta} e^{\chi(T)} \right]$$

de donde, sustituyendo el valor para n_1 según la VIII-1, se tiene:

$$n_1 + n_2 = n_1 \left[1 + \frac{\varepsilon(T)\gamma}{\delta} e^{\chi(T)} \right] \quad \text{VIII-7}$$

ecuación general que permite el cálculo de la Curva Compuesta cuando son destilados simultáneamente dos sustancias útiles.

En VIII-7 se presupone el conocimiento de $e^{\chi(T)}$ a cuyo valor se puede llegar teniendo en cuenta que:

$$\chi(T) = \psi_2(T) - \psi_1(T)$$

siendo $\psi(T)$, según la ecuación II-28:

$$\psi(T) = \int_{T_0}^T \frac{K_2 - K_1 \frac{\varphi(T)}{\sqrt{T}}}{K_3 K_4 - K_2 T} dT$$

$$\text{con } K_1 = \frac{KA}{\sqrt{2\pi MR}}.$$

De VIII-3, VIII-4, VIII-5 y VIII-6 se obtiene:

$$\chi(T) = \int_{T_0}^T \frac{\alpha \frac{[K\varphi(T)]_1}{\sqrt{M_1 T}}}{K_3 K_4 - K_2 T} \left(1 - \frac{\varepsilon(T)}{\delta} \right) dT \quad \text{VIII-8}$$

que por medio de

$$Y = \frac{\alpha \frac{[K \varphi(T)]}{V M_1 T}}{K_3 K_4 - K_2 T} \quad \text{VIII-9}$$

convierte la VIII-8 en:

$$\chi(T) = \int_{T_0}^T Y \left(1 - \frac{\varepsilon(T)}{\delta} \right) dT \quad \text{VIII-10}$$

De forma similar a la VIII-7, para "n" sustancias útiles se obtiene la ecuación:

$$\sum_{i=1}^{i=n} n_i = n_1 \left[1 + \sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{\gamma_i}{\delta_i} \varepsilon_i(T) e^{\gamma_i(T)} \right] \quad \text{VIII-11}$$

que conduciría a la Curva Compuesta de dichas sustancias destiladas simultáneamente.

Cálculo teórico de las Curvas de Eliminación

Este cálculo puede llevarse a cabo según el procedimiento ya indicado en el capítulo IV.

Para ello se hace uso de la ecuación II-30 que se cumple para el Máximo de Eliminación y cuyo segundo término es igual a la Constante de Eliminación.

Por tanto:

$$K \varphi(T_m) = \frac{0.519}{2A} \sqrt{\frac{2\pi RM}{T_m}} \quad \text{VIII-12}$$

en donde A = superficie de destilación = 153 cm^2 .

Por sustitución en la VIII-12 de los valores de las constantes y de los correspondientes a T_m y M de los distintos ésteres, se obtendrán los valores de $K \varphi(T_m)$ para cada uno de ellos.

En el caso del estearato de butilo es posible calcular el valor de K , puesto que se conoce la presión de vapor (59). Se obtiene el resultado $K = 1.0$. Para los otros ésteres no es posible calcular directamente el valor de K , por desconocer sus ecuaciones de presión de vapor. Sin embargo, no es necesario conocer por separado los valores de K y $\varphi(T)$ para obtener teóricamente la Curva de Eliminación.

En efecto: la ecuación que expresa la Curva de Eliminación es:

$$n = \frac{K N_0 A \varphi(T)}{V 2\pi MRT} e^{\psi(T)} \quad \text{VIII-13}$$

en donde:

$$N = N_0 e^{\psi(T)}$$

$$\psi(T) = \int_{T_0}^T \frac{K_2 - \frac{AK \varphi(T)}{V 2\pi MRT}}{K_3 K_4 - K_2 T} dT \quad \text{VIII-14}$$

En ambas ecuaciones aparece el producto $K \varphi(T)$ como una presión ficticia cuya variación con la temperatura sería la misma que la de la presión verdadera $\varphi(T)$, puesto que K se supone constante e independiente de la temperatura.

Un hecho similar se presenta al considerar la fracción de la ecuación VIII-13.

Conocido, pues, mediante la VIII-12 el valor de $K \varphi(T_m)$ es posible calcular el de $K \varphi(T)$ a las demás temperaturas en función del calor latente de evaporación y con ello proceder a la integración numérica de la ecuación VIII-14 y su aplicación posterior a la VIII-13.

Como ejemplo se ha seguido este proceso de cálculo para el Laurato de Butilo 0,05 M. habiéndose obtenido para $K \varphi(T_m)$ el valor de 33,1 dinas/cm². A partir de él y del Calor Latente de Evaporación se calcularon los valores que se indican en la Tabla VIII-1 (columna segunda).

Los valores de "Y", utilizados para la integración numérica según el método de Newton-Cotes, los resultados de ésta, los valores de $N_0 e^{\psi(T)}$ que expresa la fracción molar de la sustancia útil N en la fase líquida a cada temperatura, y los de "n" vienen asimismo recopilados en la citada Tabla VIII-1.

TABLA VIII-1

| $K_1 = 4,18 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 4,46 \cdot 10^{-5}$ $K_3 K_4 = 2,56 \cdot 10^{-2}$ $N_0 = 2,31 \cdot 10^{-2}$ | | | | | | |
|---|----------------|----------------------|-------------|--------------------------------------|---------------------|------|
| t° C | $K \varphi(T)$ | -Y · 10 ³ | - $\psi(T)$ | $N_0 e^{\psi(T)}$ · 10 ⁻² | n · 10 ² | |
| | | | | | Teor. | Exp. |
| 50 | 3,4 | 3,0 | | | | |
| 60 | 8,2 | 13,4 | 0,08 | 2,14 | 4,3 | 2,3 |
| 70 | 17,0 | 32,9 | 0,30 | 1,70 | 7,1 | 5,3 |
| 80 | 34 | 81 | 0,84 | 0,98 | 9,1 | 1,4 |
| 90 | 75 | 169 | 2,05 | 0,30 | 5,2 | 5,8 |
| 100 | 140 | 352 | 4,42 | 0,03 | 1,00 | 3,3 |
| 110 | 260 | 645 | 9,50 | 0,0002 | 0,01 | 1,4 |

En la figura VIII-1 se han representado gráficamente, con objeto de comparación, los valores de "n" obtenidos teórica y experimentalmente para diferentes temperaturas, obteniéndose con ello las Curvas de Eliminación correspondientes.

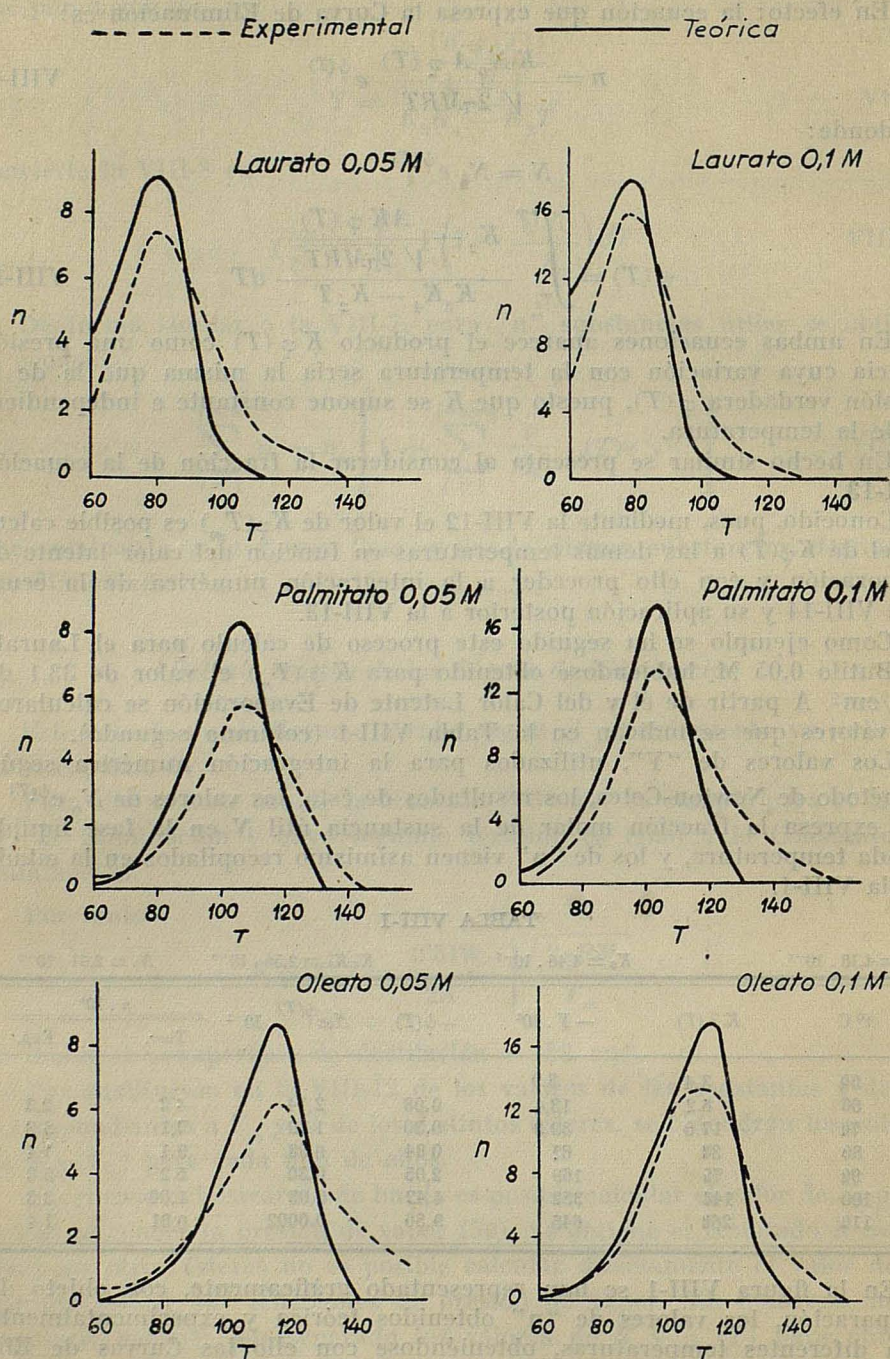


FIG. VIII-1

CÁLCULO TEÓRICO DE LAS "CURVAS COMPUESTAS" DE DOS ESTERES DESTILADOS SIMULTANEAMENTE

Para llevar a cabo estos cálculos se hace uso de la ecuación VIII-7 a la que se aplican los valores de " n_1 " obtenidos con anterioridad.

Es necesario conocer δ y γ , los valores de $\varepsilon(T)$ y $e^{\chi(T)}$ a las sucesivas temperaturas de operación.

$\varepsilon(T)$ se calcula por medio de la ecuación VIII-5 y $e^{\chi(T)}$ se obtiene por un procedimiento análogo al empleado para el cálculo de " n_1 ".

En las figuras VIII-2, curvas *a*, *b*, *c* se muestran gráficamente los resultados obtenidos juntamente con las correspondientes curvas compuestas experimentales con objeto de comparación.

En la Tabla VIII-II se recopilan, a modo de ejemplo, los datos de cálculo para la mezcla Laurato-Palmitato de Butilo 0,05 M. (concentración total en éster).

TABLA VIII-II

| $\delta = 1,1$ | | $\gamma = 0,95$ | | $\alpha = 0,7 \times 10^{-2}$ | | | |
|-------------------|------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------|--|------------------|--------------------------|
| $t^\circ\text{C}$ | $\varepsilon(T)$ | $1 - \frac{\varepsilon(T)}{\delta}$ | $\gamma \left(1 - \frac{\varepsilon(T)}{\delta}\right) \cdot 10^3$ | $e^{\chi(T)}$ | $1 + \frac{\gamma}{\delta} \varepsilon(T)$ | $n_1 \cdot 10^3$ | $(n_1 + n_2) \cdot 10^3$ |
| 50 | 0,079 | 0,928 | 6,6 | | | | |
| 60 | 0,094 | 0,915 | 16 | 1,1 | 1,1 | 7,3 | 4,7 |
| 70 | 0,064 | 0,942 | 35 | 1,4 | 1,1 | 7,1 | 7,7 |
| 80 | 0,126 | 0,885 | 76 | 2,4 | 1,3 | 9,1 | 11,6 |
| 90 | 0,140 | 0,873 | 153 | 7,2 | 1,9 | 5,2 | 10,0 |
| 100 | 0,162 | 0,853 | 305 | 66 | 11 | 0,9 | 10,4 |
| 110 | 0,193 | 0,825 | 540 | 4420 | 783 | 0,01 | 7,8 |

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

1) Curvas de Eliminación teóricas de los ésteres de butilo.

Los resultados, como era de esperar, coinciden satisfactoriamente con los datos experimentales en cuanto a la posición de los Máximos (figura VIII-1). Sin embargo, como ya fué señalado en el capítulo IV, las curvas experimentales quedan por debajo de las teóricas.

2) Curvas Compuestas teóricas de dos ésteres destilados simultáneamente.

Los resultados que muestra la figura VIII-2, curvas *a*, *b*, *c*, indican claramente la validez del tratamiento matemático expuesto para el cálculo de estas Curvas Compuestas. La posición de los máximos obtenidos

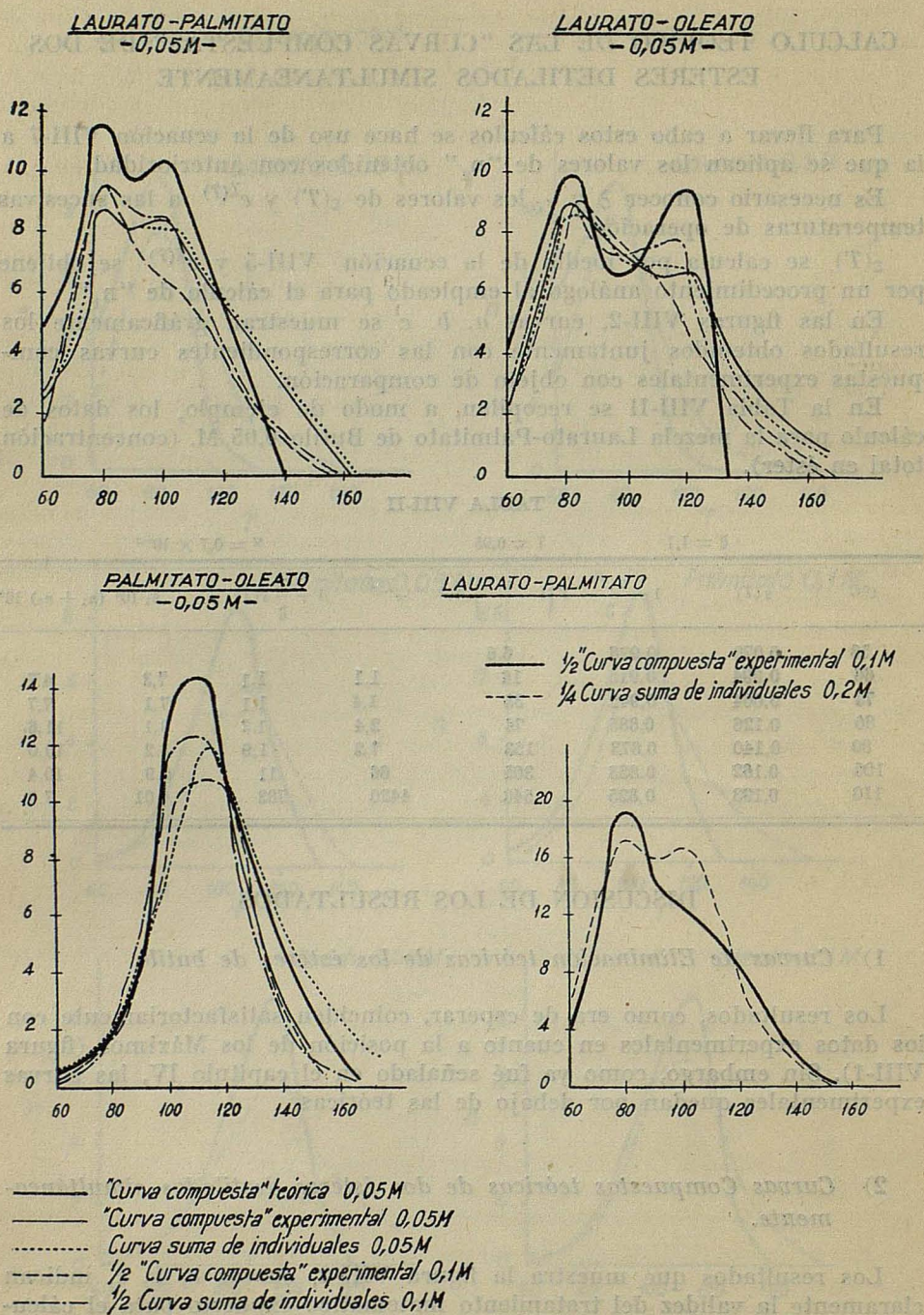


FIG. VIII-2

teóricamente coinciden satisfactoriamente con la que se deduce de los resultados experimentales. Las curvas experimentales siguen manteniéndose por debajo de las teóricas de acuerdo con lo señalado más arriba y coinciden totalmente con las que se obtienen de sumar las individuales de cada uno de los correspondientes ésteres 0,05 M. destilados por separado.

Por otra parte, esta misma comparación (entre curvas experimentales de dos ésteres destilados simultáneamente y su equivalente suma de individuales) a concentración superior (0,1 M.) ya no es totalmente satisfactoria. Sin embargo, se presenta una concordancia muy buena entre la semisuma de las 0,1 M. individuales y la simultánea 0,05 M. Esto parece indicar que los ésteres se comportan en la destilación de manera ideal cuando la concentración total en éster es inferior a 0,1 M., o sea que a estas concentraciones de los ésteres destilan en la mezcla sin influencia mutua. La confirmación de esta suposición puede obtenerse de la figura VIII-2, curva *d*, en donde se comparan la destilación simultánea de concentración 0,1 M. de cada uno de los ésteres, con la semisuma de las de 0,2 M. individuales de dichos ésteres. Los dos Máximos pueden apreciarse, en esta última curva, a las temperaturas de 79 ± 2 y $102 \pm 2^\circ \text{C}$. de acuerdo con los observados en la figura. En la curva correspondiente a la destilación simultánea deja de percibirse el segundo máximo, si bien el primero aparece a la temperatura debida con una ordenada de valor absoluto mayor. La desaparición de este Máximo ha de atribuirse a la influencia mutua de los dos ésteres durante la destilación. Un hecho análogo se presenta al estudiar la destilación de la mezcla Laurato-Oleato de Butilo a esta misma concentración.

3) La conclusión obtenida en el apartado anterior permite ampliar la teoría matemática para la destilación simultánea de varias sustancias útiles, expuesta en el presente trabajo, con el fin de estudiar en principio la separación por Destilación Molecular de dos o más sustancias útiles cuyas funciones de presión de vapor sean conocidas o, en su defecto, los valores de las temperaturas de su Máximo de Eliminación obtenidas bajo condiciones de operación determinadas.

CONCLUSIONES

1.^a Se propone un tratamiento matemático que permite el estudio de la Curva de Eliminación de sustancias puras disueltas en una Mezcla de Rendimiento Constante que incluye un residuo no volátil.

2.^a La velocidad de destilación cumple con la ecuación de Langmuir-Knudsen, multiplicada por un factor constante *K* independiente de la temperatura, dentro del intervalo de destilación. Este factor *K* es función de la masa molecular y depende fundamentalmente de la presión límite en el aparato.

3.^a Se define una Constante de Eliminación propia de cada serie homóloga, cuyo valor depende de las condiciones de destilación. Esta Cons-

tante es equivalente a la de una ecuación de Trouton aplicable a la temperatura del Máximo de Eliminación.

4.^a Se define una Constante Específica de Eliminación, característica de cada sustancia bajo unas condiciones de destilación dadas. Esta Constante representa la velocidad de destilación de la sustancia útil pura a la temperatura del máximo por unidad de superficie y en la unidad de tiempo, y permite comparar entre sí diferentes sustancias bajo las mismas condiciones de destilación (incluso la misma concentración molar inicial de la sustancia útil).

5.^a La temperatura del Máximo de Eliminación es independiente de la concentración inicial de la sustancia útil.

6.^a Los valores de las ordenadas de los Máximos para una serie homóloga destilada en idénticas condiciones, describen una hipérbola equilátera, cuya curvatura depende de la concentración inicial de sustancia útil.

7.^a Para duración de ciclo constante, la temperatura del Máximo de Eliminación aumenta, según una ley definida, con el intervalo de temperaturas entre dos ciclos consecutivos.

8.^a Para intervalos constantes de temperatura, la posición del Máximo de Eliminación se desplaza, según una ley definida, hacia temperaturas menores al aumentar la duración del ciclo.

9.^a Para concentraciones crecientes de residuo no volátil en la Mezcla de Rendimiento Constante, la temperatura del Máximo de Eliminación se desplaza, según una ley definida, hacia valores más altos.

10. Se propone un método para el cálculo de Calores Latentes de Evaporación a partir de las temperaturas de los Máximos de Eliminación determinadas experimentalmente en condiciones de destilación conocidas.

11. Se propone un método para el cálculo de la temperatura del Máximo de Eliminación de una sustancia en función de su calor Latente de Evaporación y de unas condiciones de destilación conocidas.

12. Se propone un método para la determinación de la Ecuación de Presión de Vapor de un término de una serie homóloga, aplicable a una ecuación de Clausius, a partir de las temperaturas del Máximo de Eliminación de otros tres términos de la serie y sus ecuaciones de presión de vapor.

13. Se deduce que en una serie homóloga los desplazamientos de la temperatura del Máximo son función decreciente de la Masa Molecular y no dependen apreciablemente de las condiciones de destilación.

14. La aplicación a datos experimentales, del tratamiento matemático propuesto, conduce a resultados satisfactorios.

15. Se comprueba la constancia del valor de la Constante de Eliminación para la serie de ácidos grasos estudiados por GRAY y CAWLEY, y se determinan para ellos los valores de las Constantes Específicas de Eliminación respectivas en condiciones de destilación determinadas.

16. Se calculan los Calores Latentes de Evaporación de los ácidos Linoleico (sin isomerizar), Linoleico (conjugado) y alfa-Oleoesteárico, a partir de datos de Destilación Molecular.

17. Se justifica teóricamente la constancia observada por vía experimental, para el intervalo de temperaturas entre los Máximos de dos sustancias destiladas simultáneamente, aun modificando las constantes de operación, pues su influencia es tan pequeña, que aun con variaciones extremas de las mismas, los efectos producidos caen dentro del límite de error experimental.

18. Se sugiere la definición de unas condiciones de destilación tipo que permitirán comparar entre sí los resultados obtenidos empleando diferentes técnicas de operación por medio del tratamiento matemático expuesto.

19. Se propone un método que permite el cálculo teórico de las Curvas de Eliminación por medio de una ecuación equivalente a la de Knudsen-Langmuir, en la que se incluye el coeficiente de rendimiento K , definido en la conclusión 2.^a. En ella se expresa la fracción Molar de la sustancia útil que destila en función de la fracción Molar inicial por medio de una expresión de tipo exponencial en la temperatura, que depende de las condiciones de destilación.

20. La aplicación de esta ecuación a los datos experimentales es muy satisfactoria.

21. Se describe la puesta a punto de una instalación de Destilación Molecular de "Película por gravedad" que opera por ciclos y a velocidad de ciclo constante. Se describe el ciclo de operación más conveniente para obtener resultados reproducibles en la Curva de Eliminación, mediante adecuado control de las variables de operación.

22. Se dan normas generales para la preparación de Mezclas de Rendimiento Constante, constituidas por una parte volátil de Índice de Saponificación nulo obtenida por mezcla de aceites lubricantes de origen mineral, y otra parte, no volátil, formada por glicéridos de aceite de oliva agotado por Destilación Molecular a 210° C. Estas mezclas, cuando son utilizadas conforme al ciclo a que se hace referencia en la conclusión anterior, producen sensiblemente la misma cantidad de destilado entre las temperaturas de 70 y 170° C.

23. Por medio del tratamiento matemático expuesto y, a partir de los valores experimentales de las temperaturas de los Máximos de Eliminación, se determinan los Calores Latentes de Evaporación para los ésteres butílicos de los ácidos láurico, palmítico y oleico.

24. Se comprueba experimentalmente que los Máximos de Eliminación de estos tres ésteres, destilados en idénticas condiciones, a las concentraciones 0,2 0,1 y 0,05 M., están situados sobre una curva de forma hiperbólica, de acuerdo con las deducciones teóricas previamente establecidas (conclusión 6.^a).

25. Se determina experimentalmente que, para las condiciones de destilación utilizadas, el valor medio del incremento de la temperatura del Máximo de Eliminación, debido al aumento de un grupo $-CH_2-$ en la cadena del radical ácido, de una serie de ésteres butílicos de los ácidos grasos (región de masas moleculares de 300 a 400), es de $6,1^\circ C.$

26. Se propone una ampliación del tratamiento matemático expuesto con anterioridad para calcular teóricamente la curva suma de las Curvas de Eliminación (Curva Compuesta) de varias sustancias útiles destiladas simultáneamente.

27. Esta ampliación ha sido contrastada con los resultados experimentales de la destilación simultánea en condiciones rigurosamente controladas de Laurato - Palmitato, Laurato - Oleato y Palmitato - Oleato de Butilo. Se observa una concordancia muy satisfactoria entre los resultados teóricos y experimentales cuando la concentración total en éster de la mezcla destilada es inferior a 0,1 M.

28. Dentro del rango de concentración total en éster inferior a 0,1 M., se observa una concordancia muy buena entre las Curvas Compuestas obtenidas por destilación simultánea y las que se obtienen por suma de las individuales correspondientes.

29. Como consecuencia de las conclusiones anteriores se sugiere en principio la posibilidad del estudio teórico de la separación por Destilación Molecular de dos o más sustancias útiles cuyas funciones de presión de vapor sean conocidas o, en su defecto, los valores de las Temperaturas de sus Máximos de Eliminación obtenidos experimentalmente bajo condiciones de operación determinadas.

INSTITUTOS "A. DE G. ROCASOLANO"

y "L. TORRES QUEVEDO" DEL C. S. I. C.

BIBLIOGRAFIA

- (1). BABERCK, M. J. — Anal. Chem., 21, 632-33, 1949.
- (2). BAXTER, J. G.; GRAY, E. LEB. y TISCHER, A. O.—Ind. Eng. Chem.: 29, 1112, 1937:
- (3). BENNER, F. C. y DiNARDO, A.—Ind. Eng. Chem., 42, 1930-4, 1950.
- (4). BENNER, F. C., DiNARDO, A. y TOBIN, D. J.—Ind. Eng. Chem.: 43, 722-7; 1951:
- (5). BIELHER, R. M.; HICKMAN, K. C. D. y PERRY, E. S.—Anal. Chem., 21, 638, 1949.
- (6). BIRCH, S. F.; GRIPP, V. y NATHAN, W. J.—J. Soc. Chem. Ind., 66, 33-40, 1947:
- (7). BLASCO, E. y MIRANDA, L.—ION, 9, 273-82, 1949.
- (8). BOOLJ, H. y WATERMANN, H. I.—Anal. Chim. Acta., 3, 440-4, 1949.
- (9). BREGER, I. A.—Anal. Chem., 20, 980-2, 1948.
- (10). BRÖNSTED, J. N. y HEVESY, VON.—Phil. Mag., 43, 31, 1922.
- (11). BURCH, C. R.—Proc. Roy. Soc. (Londres), A 123, 271, 1929.
- (12). CARMAN, P. C.—Trans. Faraday Soc., 44, 529-36, 1948.
- (13). GRAGG, L. H. y HAMMERSCHLAG, H.—Chem. Rev., 39, 79-135, 1946.
- (14). DETWILER, S. B., Jr. y MARKLEY, K. S.—Oil & Soap, 16, 2-5, 1939.
- (15). DETWILER, S. B. Jr.—Oil & Soap, 17, 241-3, 1940.
- (16). EMBREE, N. D.—Ind. Eng. Chem., 29, 975, 1937.
- (17). EMBREE, N. D., y SHANTZ, E. M.—J. Am. Chem Soc., 65, 910, 1943.
- (18). FARMER, E. H. y SUTTON, D. A.—J. Soc. Chem. Ind., 65, 164-66, 1946.
- (19). FAWCETT, E. W. y Mc COWEN, J. L.—Pat. EE. UU., 2073202, 1937.
- (20). FAWCETT, E. W.—J. Soc. Chem. Ind., 58, 43, 1939.
- (21). FAWCETT, E. W.—Chemistry & Industry, 1948, S 27.
- (22). FERRIS, S. W.; LAMSON, E. R. y SMI, D. M.—Pat. EE. UU., 2447746, 1948:
- (23). GIBSON, A. R.—Chemistry & Industry, 739-40, 1950.
- (24). GRASSYE, N., y MELVILLE, H. W.—Proc. Roy. Soc., A 199, 1-13, 1949.
- (25). GRAY, E.; LEB, J.—Biol. Chem., 131, 317, 1939.
- (26). GRAY, E. LEB; HICKMAN, K. C. D. y BROWN, E. F.—Jour. Nutr., 19, 39, 1940.
- (27). GRAY, E. LEB y CAWLEY, J. D.—J. Biol. Chem., 134, 397, 1940.
- (28). GREEN, J. y WATT, H.—J. Sci. Food and Agric. 1, 157-62, 1950.
- (29). HICKMAN, K. C. D.—J. Franklin Inst., 213, 119, 1932.
- (30). HICKMAN, K. C. D.—Ind. Eng. Chem., 29, 968, 1937.
- (31). HICKMAN, K. C. D.—Ind. Eng. Chem., 29, 972, 1937.
- (32). HICKMAN, K. C. D.—Ind. Eng. Chem., 29, 1107, 1937.
- (33). HICKMAN, K. C. D.—Col., Pat. EE. UU., 2180052, 1939.
- (34). HICKMAN, K. C. D.—Pat. EE. UU., 2210928, 1940.
- (35). HICKMAN, K. C. D.—Chem. Rev., 34, 51-106, 1944.
- (36). HICKMAN, K. C. D.—Chem. Rev., 34, 95, 1944.
- (37). HICKMAN, K. C. D.—American Scientist, 33, núm. 4, 205, 1945.
- (38). HICKMAN, K. C. D.—Ind. Eng. Chem., 39, 19, 1947.
- (39). HICKMAN, K. C. D.—Ind. Eng. Chem., 39, 682-94, 1947.
- (40). HICKMAN, K. C. D.—Ind. Eng. Chem., 40, 16, 1948.
- (41). HICKMAN, K. C. D.—Ind. Eng. Chem., 42, 36, 1950.
- (42). HICKMAN, K. C. D.—Ind. Eng. Chem., 43, 68, 1951.
- (43). HICKMAN, K. C. D.; TREVOY, D. J.—Ind. Eng. Chem. 44, 1882, 1952.

- (44). HICKMAN, K. C. D.; TREVOY, D. J.—Ind. Eng. Chem. 44, 1903, 1952.
- (45). HICKMAN, K. C. D.—Ind. Eng. Chem. 44, 1892, 1952.
- (46). HILDEBRAND y SCOTT. —“The Solubility of non Electrolytes”, pág. 77 y sigtes. Reinhold. Pub. New-York, 1950.
- (47). KNUDSEN, R.—Ann. Phys., 34, 593, 1911.
- (48). LANGMUIR, J.—Phys. Rev., 2, 329, 1913.
- (49). LAURENT, P y DUHAMEL, M. S.—Comp. Rend., 225, 674-6, 1947.
- (50). LÉDERER, E. L.—Seifensieder-Ztg., 57, 67-71, 1930.
- (51). MARTIN, D. y CARDONA, S.—En prensa.
- (52). MARTIN, D.; GISPER, M. y CARDONA, S.—En prensa.
- (53). MARTIN, D. y CARDONA, S.—En prensa.
- (54). MATCHETT, J. R. y LEVINE, J.—Ind. Eng. Chem. (An. Ed.) 15, 296, 1943:
- (55). NACHOD, F. C.; PRIZNAR y WILT.—Anal. Chem., 22, 1065-6, 1950.
- (56). OTHMER, D. F. y RAO, J. A.—Ind. Eng. Chem., 42, 1912-19, 1950.
- (57). PALENI, A.—Ann. Chim. Applicata, 32, 340-9, 1942.
- (58). PARTINGTON, J. R.—An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Longmans. Green & Co., London. 1951. Vol. I, pág. 927-30. Vol. II, pág. 244, 291.
- (59). PERRY, F. S. y WEBER, W. H.—J. Am. Chem. Soc., 71, 3726-30, 1949.
- (60). QUACKENBUSH, F. W. y STEENBOCK, H.—Ind. Eng. Chem. (An. Ed.) 15, 468-70, 1943.
- (61). SCHAFFNER, R. M.; BOWMAN, J. R. y COULL, J.—National Petroleum News, 35, núm. 22, R. 272-76, 1943.
- (62). SCOTT, T. A.; MACMILLAN, D. y MELVIN, E. H.—Ind. Eng. Chem., 44, 172-5, 1952.
- (63). SMITH y MATALÓN, R.—Nature, 165, 613, 1950.
- (64). SPENCE, LE ROY U.—Ind. Eng. Chem., 42, 1926, 1950.
- (65). SWALLOW, J. C. y GOURLAY, J. S.—Chemistry & Industry, 1948, S9-13.
- (66). TAYLOR, J. K.—J. Research Natl. Bur. Standards, 37, 173, 1946.
- (67). TODD, J. S.—Oil & Soap, 20, 205-8, 1943.
- (68). TREVOY, O. J.—Ind. Eng. Chem. 44, 1888, 1952.
- (69). WASHBURN, E. W.—Bur. Standards, J. Research, 2, 476, 1925.
- (70). WATERMAN, H. I. y OOSTERHOF, D.—Rec. Trav. Chim., 52, 895, 1933.
- (71). WOLLNER, H. J.; MATCHET, J. R. y LEVINE, J.—Ind. Eng. Chem. (An. Ed.), 16, 529, 1944.

OBSERVACIONES A LA TEORIA DE LOS ESTATOLITOS VEGETALES

por el P. JAIME PUJULA, S. J.

Desde mucho tiempo es conocida la teoría de los *estatosolitos vegetales*, y la encontrará más que suficientemente expuesta en nuestra obra "Histología, Embriología y Anatomía Microscópica vegetales", quien especialmente se interese por ella. Aquí, sólo por vía de orientación, indicaremos:

1.º Que se trata de la *irritabilidad vegetal*, que es como el fundamento de toda la Fisiología vegetal, es decir, de aquella propiedad de los vegetales de reaccionar a los estímulos mecánico-físico-químicos externos mediante los *tropismos* y *tactismos*, según se trate de organismos pluricelulares o unicelulares.

2.º Las causas o estímulos externos pueden ser muy variados. Si el agente externo es la luz, hablamos de *fototropismos* y *fototactismos*; si es la gravedad, de *geotropismos* y *geotactismos*; si es el contacto de cuerpos duros, de *tigmotropismos* y *tigmotactismos*.

3.º Que la propiedad de reaccionar es una propiedad vital y, por tanto, el agente externo no tiene otro significado que la de ser un estímulo que despierta, por decirlo así, la propiedad de reaccionar. Esto supuesto, se pregunta: ¿Qué determinante o agente tiene el geotropismo? Es un hecho que el tallo crece hacia arriba, y la raíz hacia abajo. Esta tiene, pues, un geotropismo *positivo*; y *negativo*, el tallo. La finalidad de este crecimiento de la raíz opuesto al del tallo es muy manifiesta, porque cada eje va a colocar los órganos del modo que mejor sirva para la vida del vegetal. Pero ahora se inquiere: ¿Cuál puede ser el determinante de este modo de reaccionar tan distinto en el tallo y en la raíz? Como quiera que se trata de un movimiento geotrópico, se supone que algún cuerpo pesado dentro de las mismas células vivas sirve de estímulo para el crecimiento en la dirección que más conviene a la planta. CZAPEK creyó que en la raíz el determinante de la reacción geotrópica positiva serían los granos de fécula, encerrados dentro de las mismas células (fig. 1). G. HABERLANDT, que estudió el fenómeno en el tallo, pensó si por ventura los mismos granos de fécula del tallo serían los determinantes del geotropismo negativo (fig. 2). Ambos autores traen figuras muy expresivas para probar su tesis. Desde luego suponen estos autores que los granos de fécula que han de servir como estimuladores del

geotropismo peculiar de cada parte, han de revestir ciertas propiedades. Desde luego, dicen que han de ser grandes, redondos y móviles en un jugo celular claro y susceptible de permitir el movimiento de los granos. Tales son realmente en las figuras que ellos traen. En los órganos geotrópicos, por nosotros estudiados, hemos visto varias veces que los granos de fécula de sus células responden a las exigencias de estos autores. Insistamos en que se trata de estimuladores, no de producir la propiedad vital de responder a los estímulos, no de dar la propiedad, ni de poder cambiar dicha propiedad. Porque hay casos en que un órgano que tiene un geotropismo

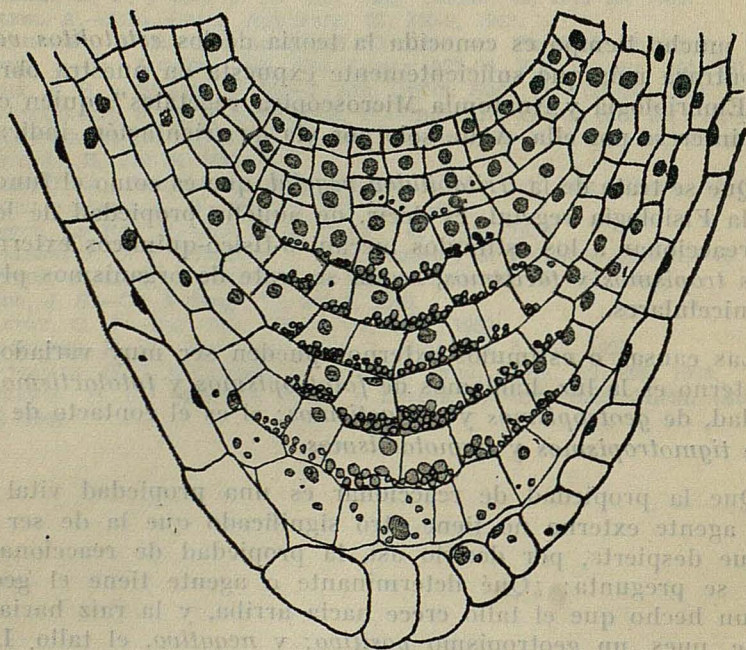


FIG. 1.—Corte longitudinal medio de la piloriza de una raíz adventicia de *Roripa amphibia*, en cuya región media se ven muchos granos de fécula descansando en la pared inferior de las células, como estímulo de geotropismo positivo. Según CZAPEK. Del libro *Physiologische Pflanzenanatomie* de G. HABERLANDT.

determinado en estado de su crecimiento o evolución, lo cambia en otro estadio. Claro es que este cambio no lo pueden producir los granos de fécula ni ningún otro estimulador: es un cambio de una propiedad vital, que no lo pueden dar los agentes externos. ¿Quién no ha observado que la flor de la amapola, *Papaver Rheas*, dentro del capullo es geotrópica *positiva*, inclinada siempre hacia abajo; pero en abriéndose, se torna geotrópica *negativa*, dirigiendo la corola hacia arriba? Es evidente que este cambio de geotropismo no lo pueden producir los granos de fécula, sino que, supuesto vitalmente el cambio, ellos serian el determinante de que antes creciese hacia abajo y ahora hacia arriba por *propio geotropismo*.

Ya deslindados los conceptos, se pregunta: ¿Es cierto que los granos de fécula son realmente los determinantes de la acción geotrópica? Para ver si podíamos traer alguna luz sobre el particular, hemos hecho cortes de los dos meristemos de *Cicer arietinum* (garbanzo), del radical y del caulino con la zona intermedia, precisamente para ver el cambio de tejidos o células que pueda haber, al pasar de una zona a otra; y juntamente el comportamiento de los granos de fécula, ya que en esta zona es donde el movimiento geotrópico necesariamente ha de cambiar, dado que el tallo crece hacia arriba y hacia abajo la raíz. Describiremos, primero,

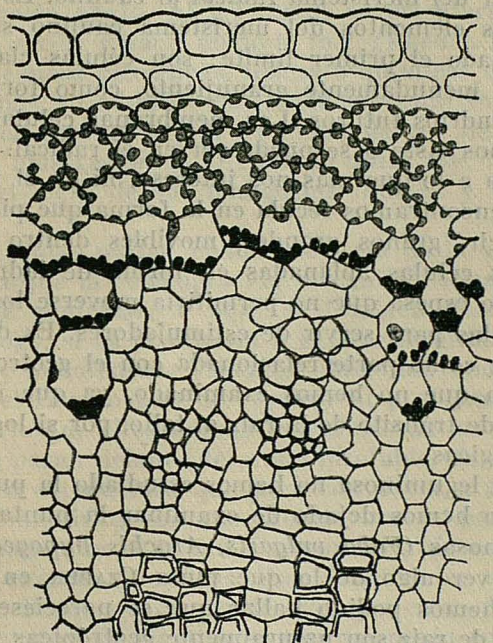


FIG. 2. — Porción de un corte del tallo de *Linum perenne* con varias células, en cuya pared inferior descansan notables granos de fécula que se consideran como los estimuladores de geotropismo negativo. Según G. HABERLANDT. De su libro *Physiologische Pflanzenanatomie*.

los tejidos, y luego discutiremos la teoría de los estatolitos a base de los datos citológicos encontrados.

Los cortes de esta leguminosa en su germinación fueron longitudinales, por ser siempre los más indicados para el estudio de los meristemas, e interesaban, no sólo el meristema radical, sino también el caulino. No fueron del todo rectos, sino tales que sólo tocaban parte del llamado pleroma o parte destinada a formar la medula; en cambio, cogían muy bien el periblema o parte destinada a formar la corteza. Por lo demás, muy bien se podían ver, a partir del meristema primitivo o fuente primera de ele-

mentos, cómo parte de ellos venían a formar la llamada *piloriza*, y parte envolvían, a guisa de manto, la parte central en tiras celulares muy regulares, formando el periblema o futura corteza. En cuanto al carácter de los elementos que forman estas regiones meristemáticas, sólo diremos que los que integran el periblema son elementos o células algo aplanadas de arriba abajo, afectando en conjunto como una serie de ladrillos vistos de canto; los del pleroma son más isodiamétricos, acaso con un suave alargamiento longitudinal.

Pero lo que más nos ha sorprendido es el notabilísimo cambio de los elementos, al pasar del meristema radical al caulino. Es un cambio solemne y abrupto. Los elementos del meristema caulino son isodiamétricos, especialmente pasado el primer límite: son células claras, casi hialinas, con un contenido menudamente granujiento, como formado por un sinnúmero de mitocondrios futuros. Las membranas celulares casi invisibles, contra lo que hemos visto o se puede ver en el radical.

Viniendo ahora a lo que más nos interesa, ni en el meristema radical, ni en el caulino, encontramos fécula en la forma que pide la teoría de los estatolitos, es decir, granos grandes, movibles dentro del jugo celular. En el radical, las células aplanadas en forma de ladrillos, están llenas de una masa harto espesa que no permitiría moverse los granos de fécula dentro de las células para servir de estimuladores. Es de notar, con todo, que CZAPEK señala como parte relacionada con el geotropismo positivo de la raíz, la piloriza que no hemos examinado, ya que nuestro objeto era examinar la zona de tránsito de la raíz al tallo, por si lográbamos ver diferencias citohistológicas.

Ya que en esta leguminosa no hemos estudiado la punta de la raíz por la razón dicha, no hemos dejado de examinar la punta de la raíz de varias otras leguminosas (*Faba vulgaris*, *Arachis hypogaea*, *Lupinus albus*) por si podíamos ver algo de lo que pinta CZAPEK en *Rorippa amphibia* (figura 1). Nada hemos podido hallar que se pareciese. Y, sin embargo, todas esas puntas de raíz son naturalmente geotrópicas negativas. De aquí que encontraríamos algo ideal, si quisiéramos aplicar a todas las raíces meristemáticas exactamente esta figura.

Tenemos, en conclusión, que la teoría de los estatolitos tropieza aquí con alguna dificultad, porque es evidente que tanto la raíz como el tallo crecen desde el momento que empieza a germinar la semilla, y ciertamente el tallo hacia arriba y, por tanto, con geotropismo negativo; y la raíz incipiente hacia abajo y, por tanto, con geotropismo positivo. Esto nos debe hacer cautos y muy prudentes, especialmente en establecer leyes generales, a que vemos muy inclinados a muchos. ¿Pero se podrá preguntar si, además de los granos de fécula que supone y pide la teoría, pueden darse otros estimuladores para provocar el geotropismo, tanto el positivo de la raíz como el negativo del tallo? Seguramente que sí. Ya hace más de cuarenta años, CARLOS LINSBAUER, auxiliar del gran Wiesner en el Instituto Fisiológico vegetal de Viena, decía que el mismo protoplasma puede ejercer distinta presión, según la posición en que se encuentra cada célula,

algo así como sucede en una red cuadrada o rectangular, que tendrá seguramente distinta presión según esté colocada. Acaso, pues, esta distinta posición puede determinar, como estimulador, la acción geotrópica de la planta o de los órganos que la integran.

Es cosa ciertamente maravillosa ver cómo las semillas que se siembran son capaces de orientarse de modo que tome la planta la posición y dirección conveniente. Jamás se preocupa el sembrador del modo cómo cae en tierra la semilla, si con el rejo hacia abajo y el tallo hacia arriba. Seguramente sucederá con mucha frecuencia todo lo contrario, a saber, que el rejo o primitiva raicilla caiga en el suelo mirando hacia arriba; y el tallito futuro, mirando hacia abajo. Al germinar, se orientará de modo que el tallo crecerá hacia arriba y hacia abajo la raíz. ¿Pueden los granos de fécula o pueden otras causas mecánicas, físicas o químicas orientar la semilla, o, más bien, ¿hemos de admitir una tendencia vital innata de la misma semilla para crecer conforme pide el modo de ser de la nueva planta? Esto último es lo más racional; lo cual no quita que intervengan causas extrínsecas para el logro de sus tendencias innatas y específicas o hereditarias.

Aquí, como en todas partes, cuando se trata de la vida, se llega hasta un cierto punto en que la consideración mecánica, física y química enmudece, no sabe qué contestar. Y aquí es también donde uno conoce la tendencia del biólogo, si es positivista o si sabe levantar la vista a las regiones filosóficas y metafísicas. Tenemos observado que aun aquellos que piensan que con el tiempo han de resolver el problema misterioso de la vida, sin acudir a lo que ellos llaman misterioso de los fenómenos vitales, necesariamente se paran delante del nudo insoluble. Es la Biología el campo de batalla; pero entendemos que para convencer a esos hombres científicos hay que combatirlos con sus propias armas, penetrando todas las leyes biológicas, para que no crean que por falta de conocimientos biológicos acudimos a razones filosóficas. Han de entender todos que sin Filosofía no se puede llegar a una explicación perfecta *sin residuo*. Es una lástima ver la multitud de científicos, especialmente en el dominio de la vida, andar descaminados por no querer entrar en el dominio de la razón.

Concluiremos esta comunicación acentuando que la teoría de los *estatolitos vegetales* no se puede considerar como ley general, desde luego porque no acabamos de ver que se cumpla en los meristemas estudiados. Podrán aplicarse acaso a particulares circunstancias, pero no a todas. Por lo cual no se pueden rechazar sin más ni más otras causas, quizá residentes en el mismo protoplasma, según indicaciones de CARLOS LINSBAUER.

INSTITUTO BIOLÓGICO DE SARRIÀ
BARCELONA

APARENTES EXCEPCIONES DE LA LEY DEL CRECIMIENTO CEFALO-CAUDAL

por el P. JAIME PUJILLO, S. J.

En Embriología se tiene como un principio general el crecimiento céfalo-caudal, es decir, que el desarrollo del embrión es tal, que la parte cefálica precede a lo restante del cuerpo, y así sucesivamente. Pero hay casos en que parece que no es así. Pondremos algunos en que posiblemente esta ley no se cumple. Sea el primer caso el del sistema dentario. Sabemos, en efecto, que en el niño aparece el sistema dentario de modo que primero salen los dientes de la primera dentición en la *mandíbula inferior*; hacia el séptimo mes aparecen los dos primeros incisivos *medios* de la *mandíbula inferior* y, algo más tarde, los dos incisivos *medios* de la *mandíbula superior*. Del séptimo al noveno mes aparecen los incisivos externos, y primero, también, en la *mandíbula inferior*. Al principio del segundo año salen los primeros premolares, precediendo asimismo los de la *mandíbula inferior*. Con esto resulta un hiato o vacío que se llena hacia la mitad del segundo año con la aparición de los caninos o colmillos y, también, primero en la *mandíbula inferior*, como es de suponer; y hacia el fin del segundo año surgen los premolares posteriores, y primero en la *mandíbula inferior*, y luego en la *superior*. Si estos datos se miran superficialmente, parecen contradecir la ley del desarrollo céfalocaudal.

Pero si uno se fija en el suelo de origen de los dientes de leche o primera dentición, bien pronto se dará cuenta de que el origen de la *mandíbula inferior* y *superior* es común en su mayor parte; esto por un lado, y por otro se ve que este origen común es un abultamiento de la pared lateral del seno bucal que viene a ser lo que los transformistas han dado en llamar arcos branquiales: después del primer abultamiento o arco branquial se halla el primer surco branquial en la nomenclatura evolucionista. Ahora bien, el primer arco da origen a la *mandíbula inferior* (Fig. 1); *mandíbula inferior* que viene representada por la principal masa de dicho arco: un suave seno lo divide en dos porciones: una inferior, que viene a ser la gran base de dicho arco, y otro abultamiento más suave que se puede considerar como una especie de ramificación o apéndice de la parte basal (Fig. 1). En suma, tenemos un suelo común para la formación de las dos *mandíbulas*, pero de suerte que la parte basal es la mayor, y como el tronco y origen de las dos *mandíbulas*; y si el tubérculo superior de este primer arco se debe considerar como una especie de rama de la parte inferior, que

será la que formará la mandíbula inferior en su *totalidad*, mientras que la superior es como una rama o apéndice de la inferior, y de hecho no integrará toda la mandíbula superior, sino que formará sólo la región lateral de ella, no la central, que se originará de otro modo, concebimos fácilmente que es la mandíbula inferior lo principal del supuesto árbol y, por consiguiente, a ella corresponde como base o tronco del *árbol mandibular* la formación de los dientes primariamente, como parte principal del árbol. Así no se puede decir que aquí no se cumpla la evolución céfalocaudal, sino más bien que es una confirmación de ella.

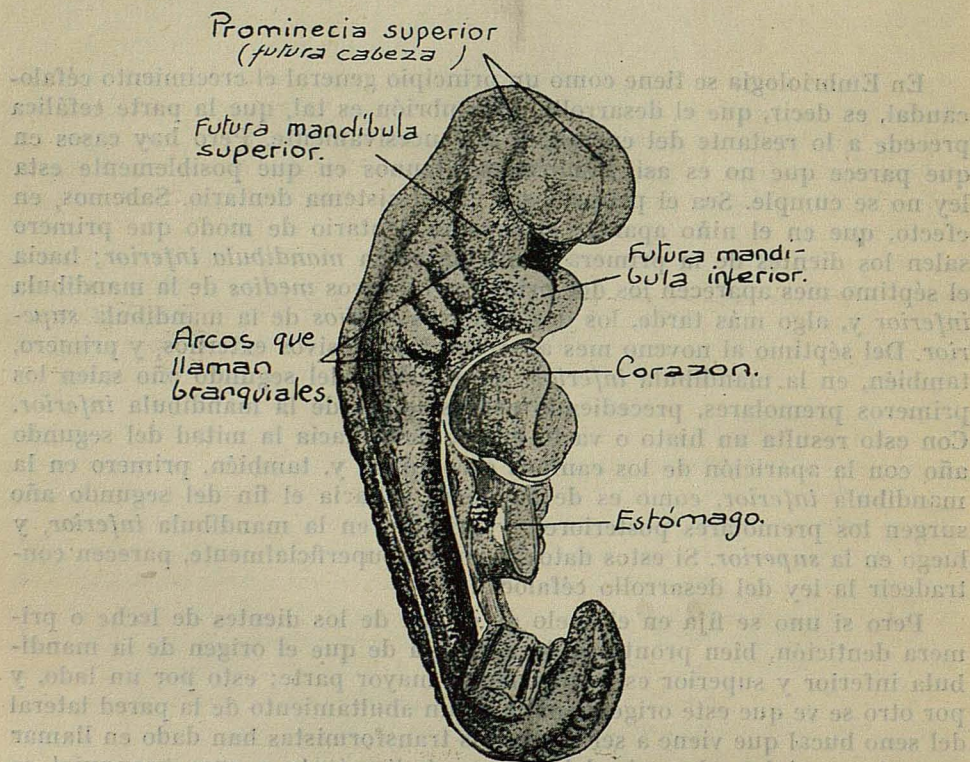


FIG. 1.— Embrión humano de tercera semana. (Modelo de Historia del libro de O. Hertwig).

En cierto modo ocurriría aquí algo parecido a lo que ocurre en la formación del árbol pulmonar. En una tesis doctoral hecha en tiempo de la República pudimos demostrar que el pulmón no es sino *un árbol*, cuya primera rama es el pulmón izquierdo, y por ser la primera rama es, también, muy gruesa, pero siempre se queda por bajo del pulmón derecho, cuyo bronquio es siempre mucho más grueso que el bronquio izquierdo, precisamente porque éste es una rama del tronco principal representado por el bronquio derecho que es la continuación del gran árbol pulmonar.

Otro punto que también parece salirse de la ley de la evolución céfalo-caudal es lo que hemos observado en el estudio de los plexos corioideos. Porque si es verdad que la evolución ontogénica es céfalocaudal, parece que los plexos corioideos, *medio y laterales*, han de ir más avanzados en

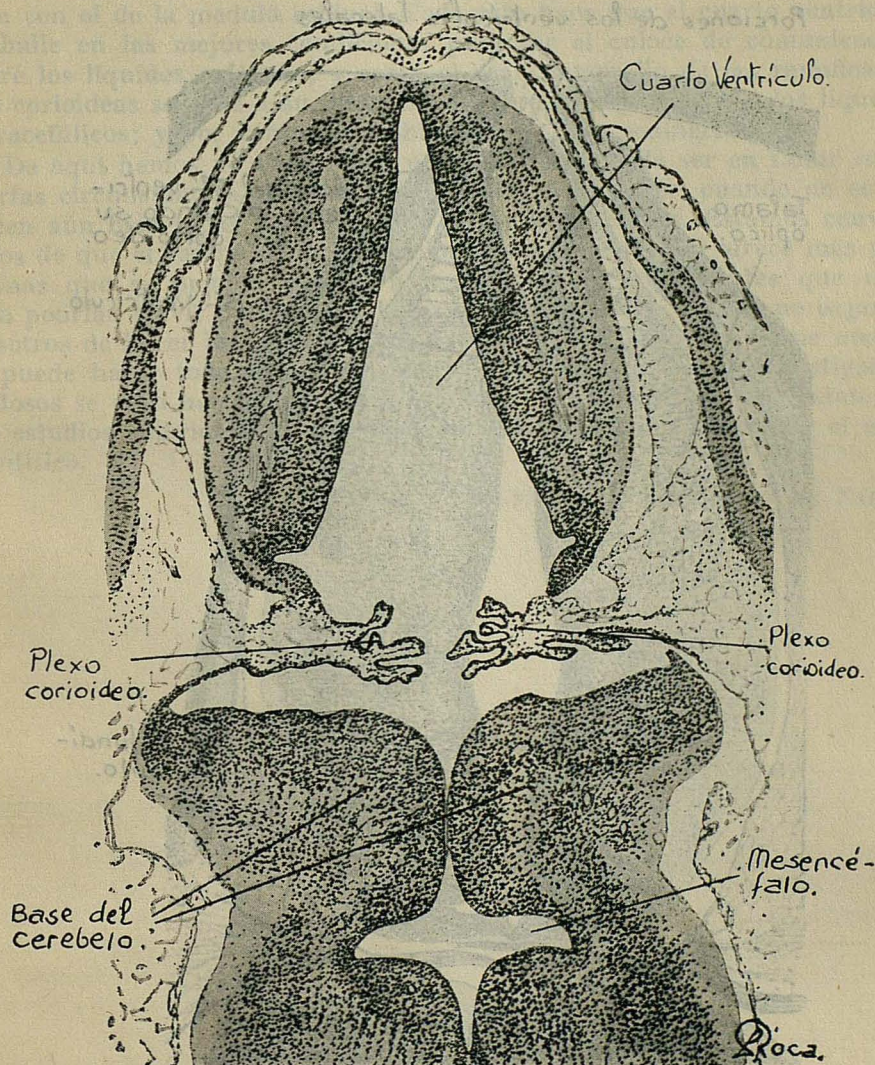


FIG. 2.—Corte frontal del sistema nervioso de un embrión de conejo (*Lepus cuniculus* de 15 días, interesando su cuarto ventrículo y su plexo corioideo.

su formación y desarrollo que el plexo corioideo posterior o del cuarto ventrículo. A pesar de ello nos ha parecido que la arborización del plexo posterior o el cuarto ventrículo (Fig. 2) aventajaba de mucho a los late-

rales, o al menos al del medio (Fig. 3). Esto en absoluto no es afirmar que se adelante a los otros plexos en su primera aparición, sino que sencillamente manifiesta una expansión mucho mayor que los restantes plexos. Esto puede tener su explicación, no precisamente por haberse ade-

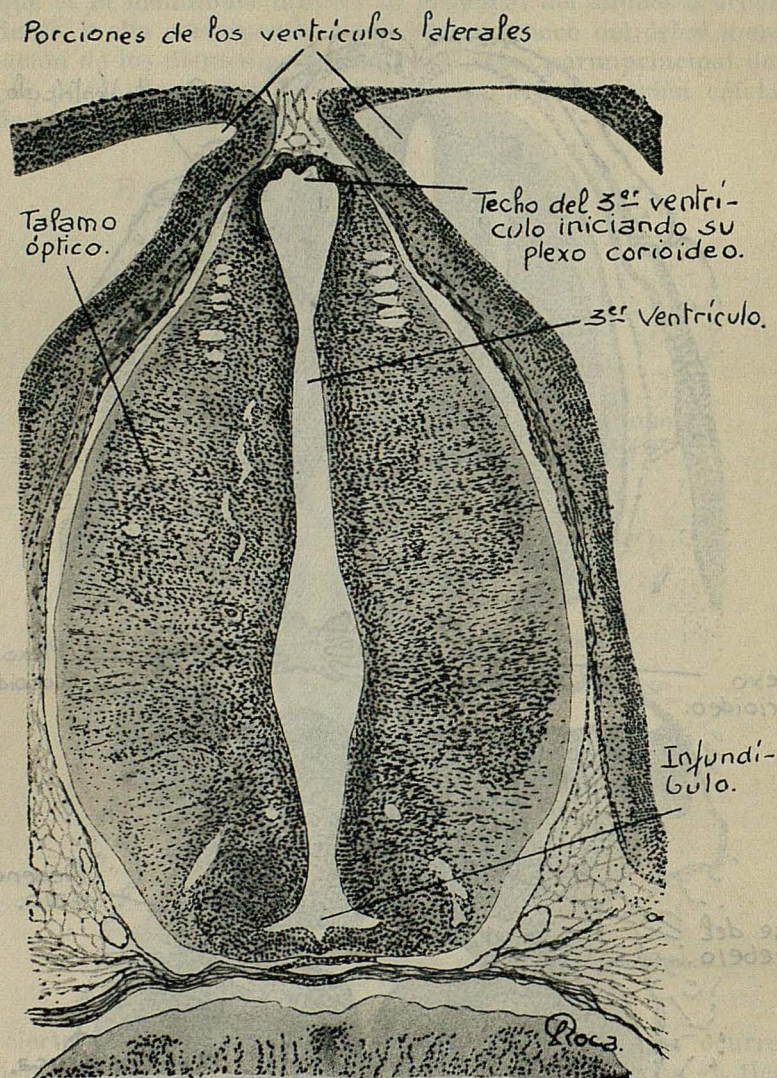


FIG. 3. — Corte del encéfalo de un embrión de conejo (*Lepus cuniculus* de 15 días, interesando el diencéfalo y su plexo corioideo.

lantado, sino más bien por encontrar un campo de desarrollo mayor y más propicio que los otros. En efecto, parece que en los embriones al principio y hasta un estadio bastante avanzado, la masa encefálica sufre una especie

de dobladura, inclinándose la parte anterior del encéfalo hacia abajo, de modo que su parte culminante viene casi representada por el cuarto ventrículo; cuarto ventrículo que por esta circunstancia representa un ventrículo o *lago* de comunicación común de todos los ventrículos encefálicos con la cavidad de la medula espinal; y de hecho su líquido está en relación con el de la medula espinal. Todo esto hace que el cuarto ventrículo se halle en las mejores condiciones para ser el enlace de comunicación entre los líquidos cefálicos; y acaso el gran desarrollo de las ramificaciones corioideas se debe a su intervención para la regulación de los líquidos intracefálicos; y por ventura, también del de las meningeas.

De aquí hemos de sacar cuán prudentes hemos de ser en fallar sobre ciertas circunstancias y, sobre todo, en establecer leyes, cuando no se conocen aún bien todas las relaciones de las formaciones. Estamos convencidos de que el campo de la Embriología es el que tal vez ofrece más problemas que se pueden prestar a investigaciones interesantes que muy bien podrían servir para temas de tesis doctorales; por lo cual no dejamos nosotros de hacer indicaciones sobre el particular, porque, ya que uno no lo puede hacer todo, por lo menos repartiendo puntos de investigación dudosos se vaya haciendo luz y se adelante, en España principalmente, en los estudios embriológicos que tanto pueden contribuir a levantar el nivel científico.

INSTITUTO BIOLÓGICO DE SARRIÁ
BARCELONA

APLICACIÓN DE LA ORCEÍNA Y DE LA 8-OXIQUEINOLEINA EN EL ESTUDIO DE LOS CROMOSOMAS ANIMALES

por HORACIO MARCO MOLL

INTRODUCCION

En las técnicas que se siguen actualmente para el estudio de los cromosomas animales, nos encontramos que siempre adolecen del inconveniente del tiempo que se ha de invertir en las fases de tratamiento para su posterior observación en el microscopio. Por ello hemos pensado aplicar al estudio de los cromosomas animales, técnicas ya utilizadas con buenos resultados en el estudio de los cromosomas en el reino vegetal.

En esta publicación nos referimos al empleo de la orceína acética y de la 8-oxiqueinoleína, según el método de Tjio y Levan (1950).

MATERIAL Y METODOS

I. — MÉTODO DE LA ORCEÍNA. — Para la aplicación de este método se han seguido las siguientes fases:

1.ª Disección de los testículos: el material, que correspondía a insectos de los géneros *Steropleurus*, *Callicrania*, *Decticus*, *Phasnogura*, *Tettigonia* y *Caloptenus*, fueron narcotizados bajo la acción del cloroformo, y a continuación se realizó su disección, estando previamente introducidos en una solución fisiológica, dando resultados satisfactorios la de la siguiente composición:

| | |
|---------------------------------|-------------|
| Agua destilada | 1.000 c. c. |
| Cloruro sódico | 7 grs. |
| Cloruro cálcico (2 %) | 10 c. c. |

Una vez extraídos los testículos, se colocaban en un vidrio de reloj, en donde rápidamente se hacía escurrir el exceso de solución fisiológica, y acto seguido se les cortaba en pequeños fragmentos.

2.^a Teñido: para la tinción, se utilizaba una mezcla de preparación reciente a base de 9 partes al 2 % de orceína en ácido acético al 45 % y una parte de CIHN (TJIO y LEVAN, 1950). La orceína, cubriendo bien los fragmentos de testículo contenidos en un vidrio de reloj, eran pasados cuidadosamente por la llama de un mechero durante unos segundos, de 5 a 10 veces, teniendo especial cuidado de que no se llegue al punto de ebullición. Una vez realizado este tratamiento se toma un fragmento de testículo y se coloca sobre un porta; acto seguido se vierte una gota de orceína al 2 % y se pone el cubreobjetos, haciendo fuerte presión con los dedos, para extender lo más posible el tejido testicular, recogiendo el exceso de orceína acética, que rezuma por los bordes del cubre, con trozos de papel de filtro.

3.^a Preparación permanente: Para que la preparación se pueda guardar por una temporada, se ha empleado con éxito el montaje en euparal, y para ello se dejan secar las preparaciones obtenidas por el método citado anteriormente durante unas seis horas, despegando al cabo de este tiempo el cubre del porta, introduciendo ambas piezas en alcohol absoluto, en donde se les tiene unos minutos, pasados los cuales se les introduce en un nuevo alcohol absoluto, montándose a continuación con una gota de euparal.

II. — MÉTODO DE LA 8-OXIQUINOLEÍNA. — El método de la 8-oxiquinoleína, dado por TJIO y LEVAN, para el estudio de los cromosomas vegetales, ha dado buenos resultados en su aplicación para el estudio de los cromosomas animales. TJIO y LEVAN emplean la 8-oxiquinoleína en una disolución al 0,002 mol/l. Para los vegetales utilizan cuatro horas de tratamiento, tiempo que, aplicado a los testículos, determina su plena destrucción. Variando el tiempo de acción de la 8-oxiquinoleína, se encuentra que con un tiempo de treinta minutos es lo necesario para dar excelentes resultados, como se pueden apreciar en las microfotografías adjuntas.

El camino es el mismo que el empleado para el método de la orceína acética, por lo que las frases a seguir se pueden resumir en las siguientes:

- 1.^a Tratamiento por 8-oxiquinoleína durante treinta minutos.
- 2.^a Paso de los fragmentos de tejido testicular a solución fisiológica.
- 3.^a Calentar en orceína acética durante unos segundos, tres o cuatro veces.
- 4.^a Montaje por el método del "squash".
- 5.^a Deshidratación.
- 6.^a Montaje definitivo en euparal.

Resumen. — El ensayo de la técnica de la orceína acética y el de la 8-oxiquinoleína, ha dado resultados satisfactorios en el estudio de los cro-

mosomas pertenecientes al reino animal, habiéndose realizado la prueba en más de 20 especies pertenecientes al grupo de los Ortópteros.

Summary — Satisfactory results have been got with the test about the tecnies for using the acetic orcein and the 8-oxiquinolein, on the researchs of the chromosomes belonging to the animals kingdom; the test have been made in more of twenty species of Orthopteres.

Sommaire. — Les experiences de la technique orcein acetique et de la 8-oxiquinolein, ont donné des satisfactoirs resultés sur l'étude des chromosomes des animaux, épreuves faites en plus de vingt especes des Orthoptères.

LABORATORIO DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ZARAGOZA

LITERATURA CITADA

- TJIO, J. H. and LEVAN, A. — "The use of oxiquinoleine in chromosome analysis". Anales Estación Exp. Aula Dei. 2 (1), pág. 21-64.

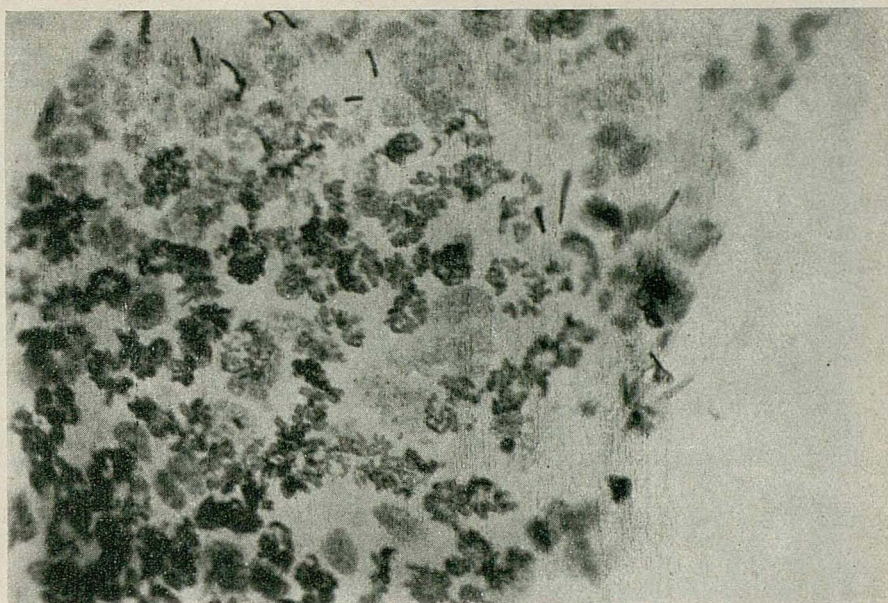


FIG. 1.—Tejido testicular de *Steropleurus perezzi* (Bol.), tratado con orceína acética.
Obj. 24x; oc. 12x. Se observan placas ecuatoriales.

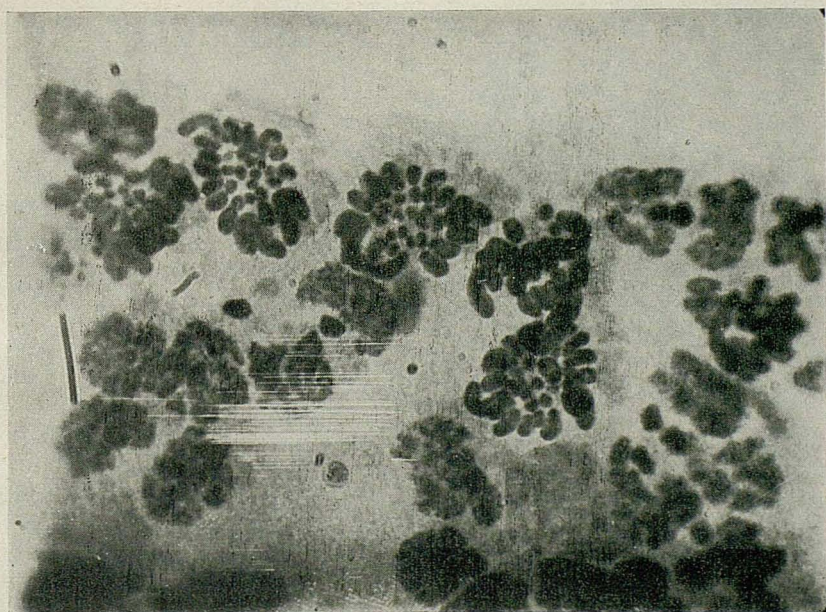


FIG. 2.—Tejido testicular de *Steropleurus carinatta* (Bol.), tratado con orceína acética.
Obj. inmer, 92x; oc. 8x. Placas ecuatoriales.

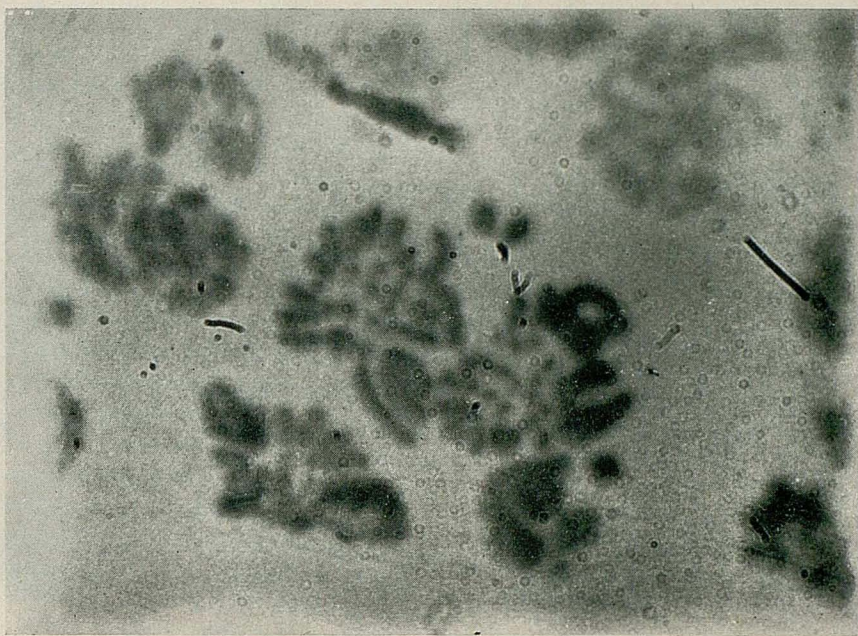


FIG. 3.—Tejido testicular de *Steropleurus carinata* (Bol.), tratado con orceína acética.
Obj. inner. 92x; oc. 12x. Detalles de placas.

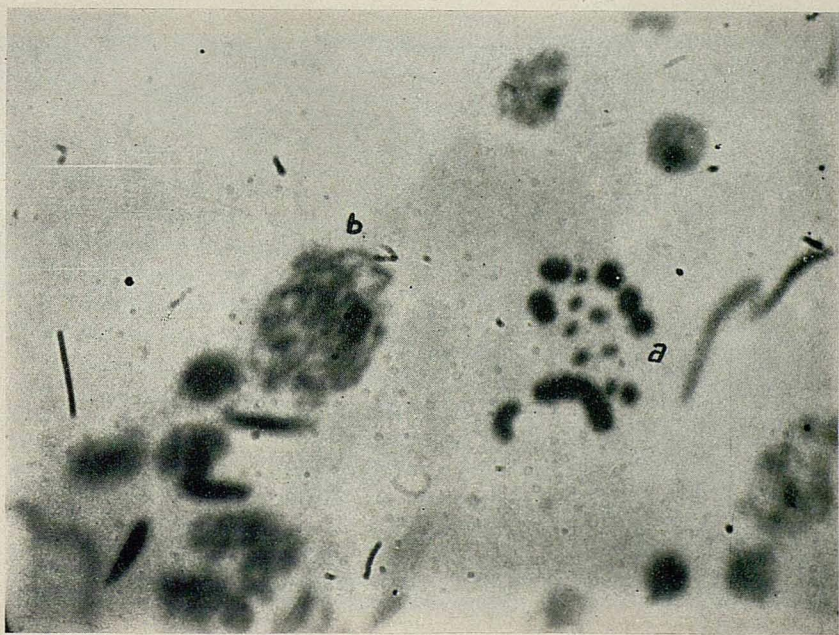


FIG. 4.—Tejido testicular de *Steropleurus perezzi* (Bol.), tratado con orceína acética.
Obj. inner. 90x; oc. 12x. Explicación en el texto.

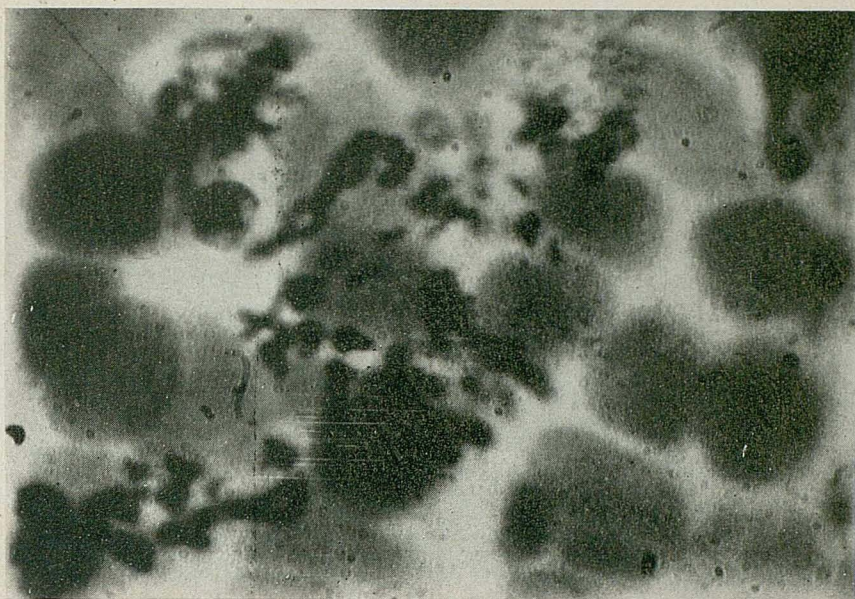


FIG. 5.—Tejido testicular de *Stenopleurus perezzi* (Bol.), tratado con la 8-oxiquinoleína y orceína acética. Obj. immer. 92x; oc. 12x. Núcleos en la meiosis en estado de prometafase.

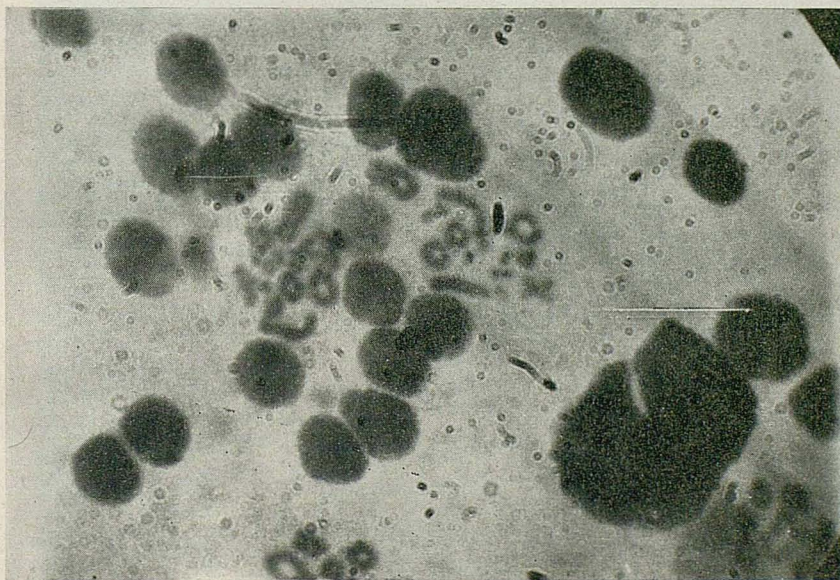


FIG. 6.—Tejido testicular de *Decticus albifrons* (Fabr.), con tratamiento a base de la 8-oxiquinoleína y orceína acética. Obj. immer. 92x; oc. 8x. Núcleos en prometafase de la meiosis.

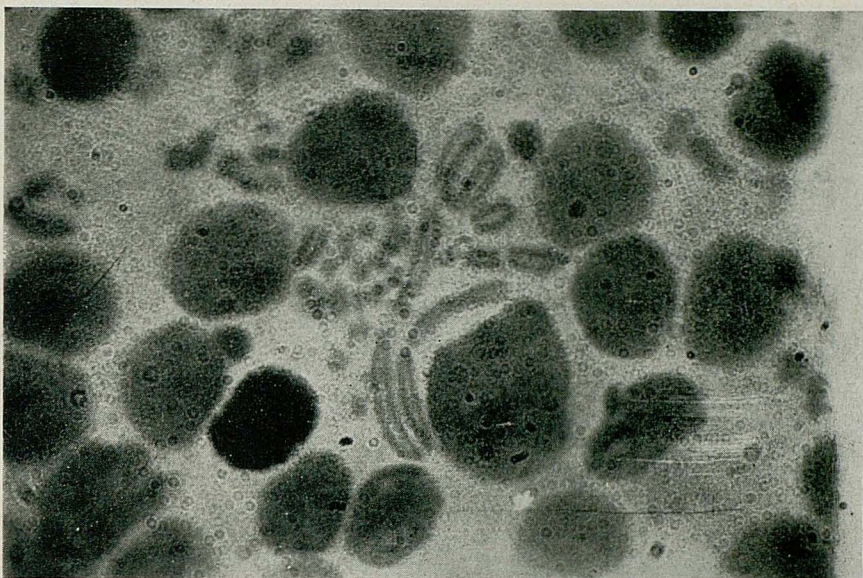


FIG. 7.—Tejido testicular de *Phasnogura viridissima* (L.), bajo el tratamiento de la 8-oxiquinoleína y orceína acética. Obj. immer. 92x; oc. 12x. Núcleo en estado de diacinesis.

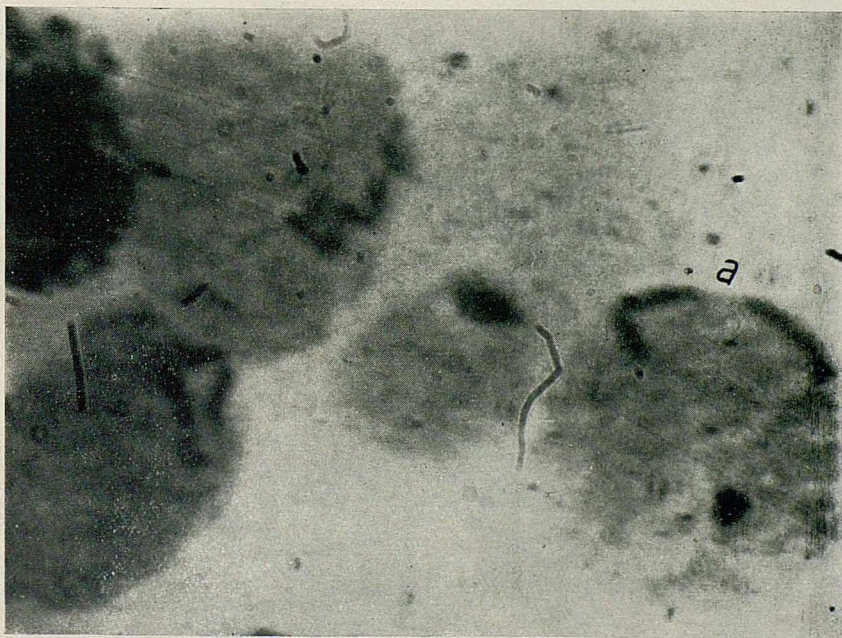


FIG. 8.—Tejido testicular de *Steropleurus perezzi* (Bol.). Tratamiento con la 8-oxiquinoleína y orceína acética. Obj. immer. 90x; oc. 25x. Cromosoma heteropachénico con constricción en a.



FIG. 9.—Tejido testicular de *Phasnogara viridissima* (L.), tratado con orceína acética.
Obj. 92x; oc. 12x. Núcleo en fase de diacinesis.

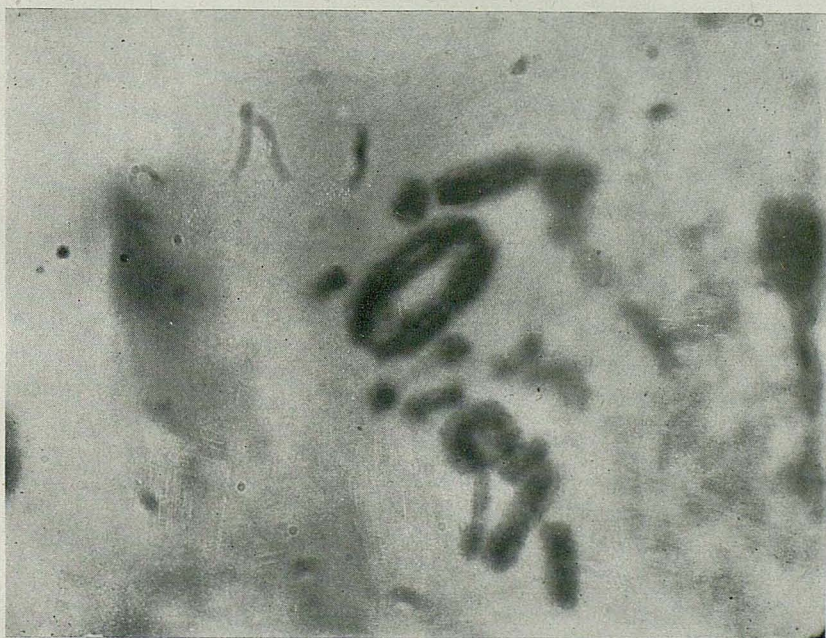


FIG. 10.—La misma observación de la figura anterior, pero bajo obj. inmer. 92x; oc. 28x.