

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

SERIE 2.ª

FASCICULO 1.º

TOMO XIII



1958

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

por ENRIQUE ESCUDERO MOLINS

INTRODUCCION

A partir del descubrimiento de la Penicilina por Fleming en 1928, Florey, Chain, Abraham, Heatley y Jennings entre otros muchos (1) han llevado a cabo una inmensa labor que ha traído como consecuencia, además de un gran beneficio para la humanidad poniendo a su alcance en fáciles condiciones uno de los procedimientos terapéuticos más sorprendentes en la historia de la Medicina, una industria, hoy día floreciente, en la que se funden como en una sola, ramas variadísimas de la Ciencia y de la Técnica.

Uno de los problemas con que la Ingeniería Química se vio enfrentada al solicitar los científicos su intervención en la producción de penicilina en escala industrial, fue la extracción y purificación del antibiótico a partir de los caldos producidos en la fase de fermentación del *Penicillium Notatum*. Abraham, Chain y colaboradores (2) establecieron un proceso de extracción y purificación que es en su esencia el fundamento de los diversos procedimientos usados actualmente. Se basa en el hecho de que la penicilina, en la forma de ácido libre, puede extraerse de las soluciones acuosas con diversos disolventes orgánicos no miscibles con el agua, tales como éter, esteres, y cloroformo, y puede después pasar de los disolventes orgánicos a soluciones acuosas en forma de sales del ácido penicilínico por adición de soluciones alcalinas a la solución de la penicilina en disolvente orgánico, hasta llevar el pH a la neutralidad. Puesto que las sales de penicilina son escasamente solubles en los disolventes orgánicos mencionados, la transferencia de éstos a la solución acuosa es casi cuantitativa. También y por ser extraordinariamente más soluble el ácido penicilínico en los disolventes orgánicos citados que en el agua, la extracción de la penicilina de los caldos de fermentación con disolventes orgánicos es, cuando se realiza en las condiciones óptimas, un proceso de alta eficacia.

Aunque posteriormente Clayton y colaboradores (3), de los Laboratorios Glaxo, y Whitmore (4), describieron métodos basados en la adsorción en carbón activo con elución posterior de la penicilina con acetona acuosa, este procedimiento puede considerarse hoy día completamente orillado, a

pesar de haber rendido una gran utilidad en varias instalaciones de producción de penicilina en los EE. UU. durante los años anteriores a 1948. Asimismo, el método Berger (5) y (6) tampoco ha encontrado hasta la fecha una aplicación en gran escala industrial, no obstante la extraordinaria ventaja que este proceso presenta de poder extraer la penicilina a pH 6,4. A este pH la penicilina es estable a la temperatura ambiente, y por lo tanto, el enfriamiento del caldo antes de la extracción no es necesario.

La razón de que el método de extracción con disolvente previa acidificación de los caldos a bajo pH, haya prevalecido, fue la aparición de razas de *penicillium* de alta producción. Suministra la fermentación de las mismas un material, a partir del cual pueden obtenerse productos finales muy satisfactorios y rendimientos elevados en la extracción con disolventes, efectuándola bajo pH. Por otra parte, la economía de disolventes que presentaba el procedimiento de adsorción con carbón activo, fue ampliamente desbordada por la introducción de los extractores Podbielniak (7), (8), (9), (10), (11), (12) y (13), que permitieron reducciones en el consumo de disolventes hasta límites insospechados.

La gran ventaja en la utilización de este tipo de extractores y la razón de su vasto empleo en la industria de los antibióticos, es el tiempo de contacto tan extraordinariamente corto en que se realizan las extracciones en contracorriente de múltiples pasos con un número equivalente de pasos teóricos de extracción, que puede llegar hasta 11 ó 12, (14), (15), (16) y (17). En la extracción de penicilina esto tiene gran importancia ya que es necesario realizarla con la fase acuosa a pH francamente ácido, y en estas condiciones, la bencil-penicilina se desactiva rápidamente sufriendo una hidrólisis ácida. Esta da origen a dos reacciones concurrentes: una de ellas produce ácido bencil-peniciloico por rotura del anillo β -lactama de la penicilina y la otra da lugar a la formación del ácido bencilpenílico mediante un reajuste intramolecular (18 a 30).

En 1934 Podbielniak y Coutor (31) y (32), aplicaron la fuerza centrífuga a las extracciones líquido-líquido. El aparato construido inicialmente por Podbielniak consistía en un rotor montado sobre un eje horizontal. El rotor en su interior contiene una espiral perforada, a través de cuyos orificios los dos líquidos pasan en contracorriente. El sistema de Coutor era vertical y operaba como una desnatadora con fases intermedias de mezcla. Basado en el diseño de Coutor apareció, hace pocos años, el aparato comercial más reciente de extracción continua en contracorriente que utiliza la fuerza centrífuga: es el denominado Luwesta (33).

El extractor Podbielniak ha sido descrito por Brown (34), Elgin (35), Von Berg y Weigandt (36) y Treybal (37). Más adelante al tratar del equipo y material empleados en las experiencias que han servido de base a esta memoria, se da una descripción detallada de dicho tipo de extractor, insistiendo especialmente en aquellos puntos que tienen íntima relación con el estudio del fenómeno que nos ha de ocupar. Asimismo se describirá con detalle el funcionamiento del aparato y las razones en que se funda el juego que con las distintas variables físicas del aparato, puede realizarse para obtener del

mismo las máximas posibilidades de eficacia y elasticidad de empleo. Una magnífica exposición sobre las características del extractor centrífugo Podbielniak aparece en el trabajo de Barson y Beyer publicado en 1953 (38).

La eficacia de la extracción de penicilina y en general de varios antibióticos, a los que se aplica el extractor Podbielniak, está íntimamente ligada al tratamiento previo que los caldos de fermentación del correspondiente antibiótico hayan sufrido. Hay que considerar que el caldo de fermentación de penicilina es una solución acuosa de bencilpenicilina en la forma de sus sales alcalinas y cálcicas, que contiene además otras sales de ácidos minerales y orgánicos y, sobre todo, gran cantidad de proteínas en distinto grado de degradación, enzimas, y en general una serie variadísima de productos originados en el metabolismo del *Penicillium Notatum* o *Crysogenum*. Estos productos permanecen disueltos o en suspensión coloidal en el medio de cultivo una vez finalizada la fermentación, y después de filtrar el micelio. Se comprende, pues, el gran poder emulgente que presentan estos caldos cuando se les pone en íntimo contacto con un disolvente orgánico. Por otra parte, en el extractor centrífugo los caldos se encuentran con una corriente de ácidos, instantes antes de ponerse en contacto con el disolvente orgánico, lo cual produce la coagulación de las proteínas existentes en el caldo. Esto lleva consigo un aumento en la tendencia a formar emulsiones estables entre el caldo y el disolvente. Las emulsiones formadas en el interior del extractor resisten con frecuencia la acción de la fuerza centrífuga del aparato, saliendo del mismo totalmente mezcladas las dos ramas salientes del extractor: extracto amílico y caldo agotado.

El uso del extractor Podbielniak sería, pues, totalmente inadecuado de no existir medios para corregir la tensión superficial de los caldos a extraer y activar la acción de empaquetamiento por la fuerza centrífuga del extractor, de los sólidos coagulados durante la acidificación. Ambos objetivos se consiguen con un tratamiento de los caldos —previo a la extracción— con agentes tensoactivos de diversos tipos. La acción de estos agentes ha sido muy poco estudiada y nada sistemático acerca de ellos se ha hecho todavía. El objeto principal de esta memoria es estudiar la influencia que la composición química de un grupo importante de estos agentes tensoactivos, tiene en la forma de actuar y en su eficacia para acondicionar los caldos de penicilina para su extracción con acetato de amilo.

2. LOS AGENTES TENSOACTIVOS DE USO MÁS FRECUENTE EN LA EXTRACCIÓN DE PENICILINA.

En los últimos 25 años, Hurd y Drake (39), Shelton (40), Weilmuenster (41), Reck (42), Baret (43) y Groenewoud (44) han dado un gran avance a las posibilidades de síntesis de los derivados de amonio cuaternario, pudiendo hoy día disponer de una gran variedad de agentes cationactivos.

Por otra parte, hay una gama de productos orgánicos de carácter no iónico que tienen propiedades tensoactivas muy marcadas. Entre estos los más comunes son los ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga con polial-

coholes, los ésteres de ácido polihidroxilados con alcoholes de cadena larga, los alcoholes de cadena larga con varios grupos hidróxilos libres y las amidas de ácidos polihidroxilados con aminas de cadena larga alquílica (45).

A ambos grupos pertenecen los agentes utilizados, con más frecuencia, en el acondicionamiento previo de los caldos de penicilina antes de la extracción. Los derivados de amonio cuaternario más usados son los halogenuros de alquiltrimetilamonio, alquilbencildimetilamonio, alquiletildimetilamonio y alquilpiridinio.

De los tensoactivos no iónicos la Tretolita —nombre comercial de una amida formada entre un ácido polihidroxilado y una amina de peso molecular elevado, y no conocido con exactitud— es el de uso más frecuente, y los oleatos, lauratos y palmitatos de sorbitol y otros polialcoholes.

Todos ellos tienen en común, el poseer un grupo hidrófobo o lipofílico, que es la larga cadena alquílica, y otro hidrofílico representado por el resto de la molécula y que en los derivados de amonio cuaternario viene centrado en el N ionizable con los radicales alquílicos cortos y los grupos aromáticos. Para los no iónicos, el grupo hidrofílico lo constituyen las partes polihidroxiladas. Todos ellos deben su efecto tensoactivo al “equilibrio” entre sus grupos hidrofílico (polar) y lipofílico (no polar). Los compuestos de ambos grupos orientan las moléculas en la capa interfacial formando un lecho monomolecular con las zonas polares orientadas hacia la fase acuosa y las no polares en dirección opuesta (46 a 82).

Las sales de amonio cuaternario se presentan, en general, en soluciones acuosas concentradas (del 5 al 20 %). Son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, excepto el éter. Las soluciones acuosas son sensiblemente neutras, francamente estables al calor, a los ácidos y a los álcalis. Su acción sobre la tensión superficial del agua es notable, ejerciendo, ya a concentraciones del 0,001 %, descensos en la tensión superficial del agua hasta de un 30 %. Hay entre ellas y los agentes anionactivos una incompatibilidad absoluta, neutralizándose sus efectos mutuamente; no así con los agentes no iónicos, que refuerzan en muchas ocasiones su acción.

Las sales de amonio cuaternario forman complejos inactivos con las proteínas —Kuhn y Biellig (83), Polonowski y Macheboeuf (84)—, son también incompatibles con los lípidos —Rahn y Van Eseltine (85)—, con los fosfolípidos, como la lecitina, y con los poliosidos —Van Eseltine y Hucker (86)—.

La propiedad que tienen las sales de amonio cuaternario de formar complejos inactivos con las proteínas, unida a su poder tensoactivo, es la combinación feliz de propiedades que hace de ellas el medio más adecuado para el tratamiento de los caldos de penicilina antes de su extracción con disolventes orgánicos.

Los agentes no iónicos resisten también muy bien los ácidos y los álcalis fuertes. Son neutros pero pueden ajustarse hasta dar una reacción ácida o alcalina, sin disminuir su efectividad. Son compatibles con los agentes iónicos a los que habitualmente refuerzan y en la extracción de penicilina se

usan con frecuencia asociados con los agentes catión-activos, para disminuir la cantidad necesaria de los mismos.

El hecho de que ambos tipos de agentes sean eficaces aisladamente en la corrección de los caldos para la extracción, siendo tan diferente la naturaleza de unos y otros, induce a estudiar comparativamente el mecanismo de su acción y el comportamiento de ambos tipos de tensoactivos.

Por otra parte, siendo las sales de amonio cuaternario el grupo más importante de los agentes utilizados, nos proponemos, como antes dijimos, estudiar las relaciones entre la estructura química de los mismos y su efectividad como acondicionadores de los caldos para la extracción.

Estos dos son, pues, los problemas que nos proponemos estudiar en esta tesis, para contribuir a su esclarecimiento.

PARTE EXPERIMENTAL

1. LA EXTRACCIÓN DE LOS CALDOS DE PENICILINA CON EL EXTRACTOR PODBIELNIAK.

Todos los tipos de extractores Podbielniak constan, en esencia, de un rotor dispuesto sobre un eje horizontal acoplado a un motor de diferente potencia, según el modelo de que se trate. El rotor en su interior lleva doce anillos concéntricos maquinados independientemente de los dos discos externos que cierran el rotor. Los anillos (Figs. 1 y 2) están conectados por orificios alternados que en los anillos adyacentes están desplazados 90 grados.

El líquido más pesado —en nuestro caso el caldo de penicilina— entra en el rotor a través de un cierre rotatorio y por el eje, y en la cámara de extracción, por la zona axial del rotor. Por la misma zona del eje y formando corona con el conducto de entrada del líquido pesado, sale el líquido ligero —en nuestro caso acetato de amilo— que a su vez entra en el rotor a través de un cierre similar por la parte opuesta del eje del rotor y entra en la cámara de extracción por la periferia. Por ésta y formando corona con el conducto, en el eje, de entrada de líquido ligero, sale el líquido pesado del extractor.

La fuerza centrífuga arroja el líquido pesado hacia la periferia desplazando el líquido ligero hacia el interior, poniendo en íntimo contacto ambas fases y a la vez separándolas. En la zona donde el líquido pesado predomina, una capa de líquido ligero se forma en la cara externa de cada uno de los anillos metálicos interiores hasta que la diferencia de presiones, que va desarrollándose, obliga al líquido ligero a pulverizarse a través de los orificios en dirección a la zona axial. Análogamente, en la zona próxima al centro del rotor donde predomina el líquido ligero, el líquido pesado forma una capa en el lado interno de cada anillo metálico.

Las perforaciones, que suponen solamente un 2 % aproximadamente del área cilíndrica, permiten un flujo fluido en las dos direcciones. El líquido pesado, al pasar en dirección externa a través de los orificios, forma finas gotitas que constituyen la fase dispersa en la capa contigua del líquido ligero formada en la zona externa de cada anillo metálico; las gotitas continúan radialmente hasta que coalescen en la capa del líquido pesado existente en la zona interna del próximo anillo metálico. Lo mismo podíamos decir de las gotitas del líquido ligero moviéndose hacia el interior del rotor a través de los orificios y de las capas del líquido pesado. El efecto resultante es la creación de un área interfacial a través de la cual tiene lugar la extracción. El principio, pues, consiste en repetidas mezclas y separaciones de dos fluidos con la separación acelerada por la fuerza centrífuga y el obligar a que las dos capas fluyan una a través de otra, hasta que ambas escapan a otro anillo.

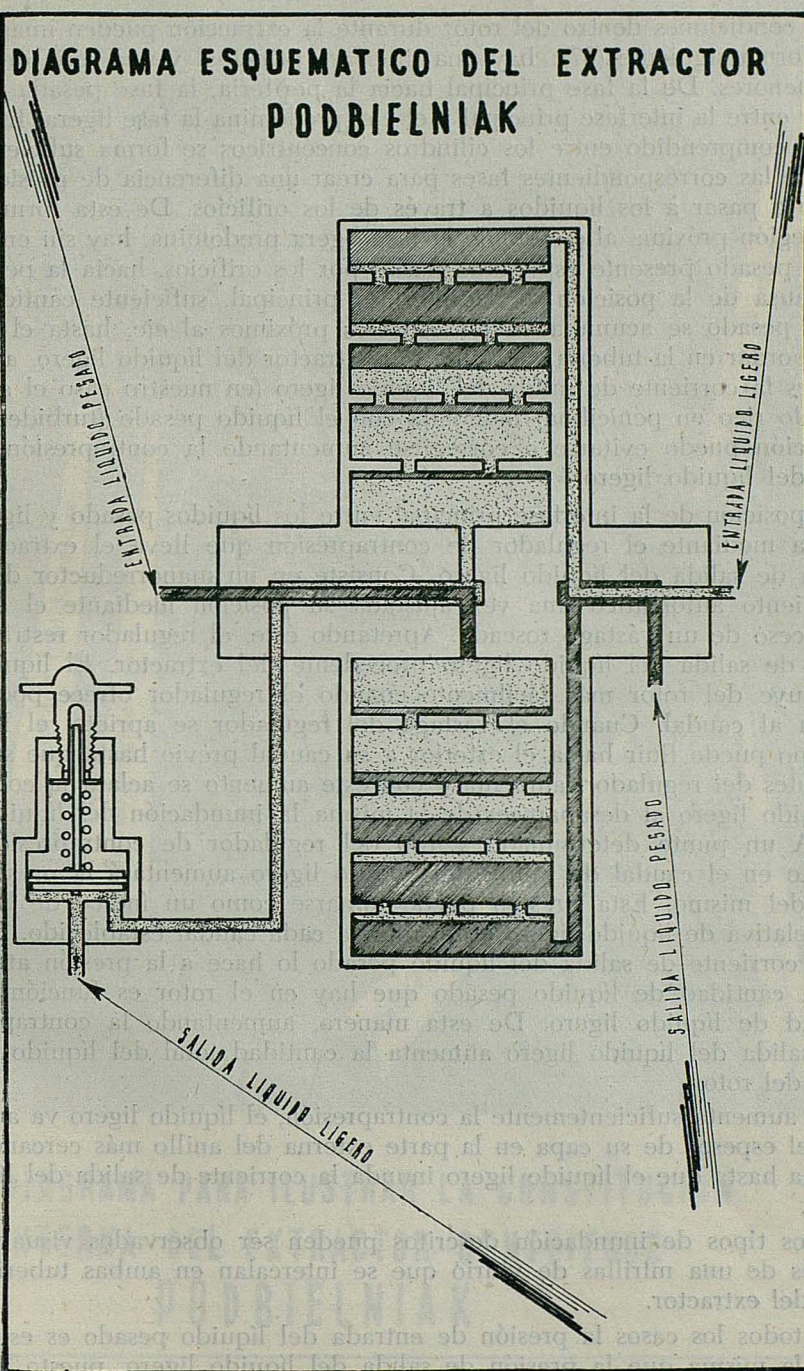


Fig. 1

Las condiciones dentro del rotor durante la extracción pueden imaginarse de la forma siguiente (87): hay una interfase principal y una serie de interfases menores. De la fase principal hacia la periferia, la fase pesada predomina, y entre la interfase principal y el eje, predomina la fase ligera. En cada espacio comprendido entre los cilindros concéntricos se forma suficiente espesor de las correspondientes fases para crear una diferencia de presión que obligue a pasar a los líquidos a través de los orificios. De esta forma, aún en la región próxima al eje donde la fase ligera predomina, hay sin embargo líquido pesado presente esperando pasar por los orificios, hacia la periferia. Si a causa de la posición de la interfase principal, suficiente cantidad de líquido pesado se acumula en los espacios próximos al eje, hasta el punto de desbordar en la tubería de salida del extractor del líquido ligero, aparece entonces la corriente de salida del líquido ligero (en nuestro caso el acetato de amilo rico en penicilina) inundada con el líquido pesado (turbidez). Tal inundación puede evitarse o corregirse aumentando la contrapresión en la salida del líquido ligero.

La posición de la interfase principal entre los líquidos pesado y ligero se controla mediante el regulador de contrapresión que lleva el extractor en la línea de salida del líquido ligero. Consiste en un manorreductor de funcionamiento automático una vez ajustada su posición mediante el avance o retroceso de un vástago roscado. Apretando éste, el regulador restringe el caudal de salida del líquido ligero procedente del extractor. El líquido ligero fluye del rotor más fácilmente cuando el regulador ofrece poca restricción al caudal. Cuando el vástago del regulador se aprieta, el líquido ligero no puede fluir hacia el exterior a su caudal previo hasta que su presión, antes del regulador, aumenta y con este aumento se aclara la corriente de líquido ligero al desaparecer de la misma la inundación del líquido pesado. A un punto determinado y fijo del regulador de contrapresión, un aumento en el caudal de salida del líquido ligero aumentará la presión de salida del mismo. Esta presión puede tomarse como un índice de la cantidad relativa de líquido ligero en el rotor a cada caudal establecido. Puesto que la corriente de salida del líquido pesado lo hace a la presión atmosférica, la cantidad de líquido pesado que hay en el rotor es función de la cantidad de líquido ligero. De esta manera, aumentando la contrapresión en la salida del líquido ligero aumenta la cantidad total del líquido ligero dentro del rotor.

Si se aumenta suficientemente la contrapresión, el líquido ligero va aumentando el espesor de su capa en la parte externa del anillo más cercano a la periferia hasta que el líquido ligero inunda la corriente de salida del líquido pesado.

Ambos tipos de inundación descritos pueden ser observados visualmente a través de una mirilla de vidrio que se intercalan en ambas tuberías de salida del extractor.

En todos los casos la presión de entrada del líquido pesado es esencialmente la misma que la presión de salida del líquido ligero, puesto que el líquido pesado, bajo la influencia del campo gravitatorio, requiere una pre-

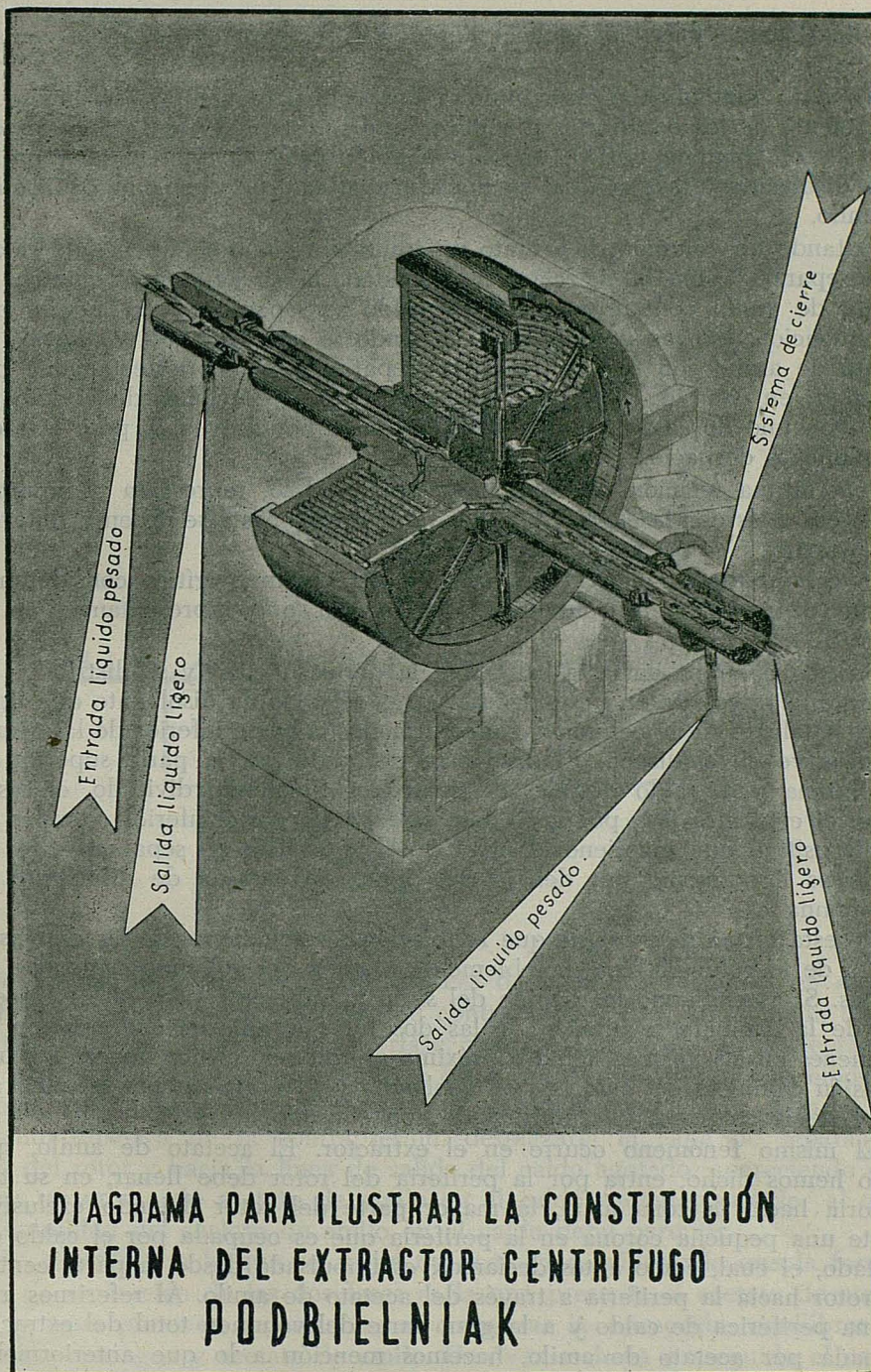


Fig. 2

sión ligeramente más baja que el líquido ligero, para entrar en la cámara de extracción.

Un dato fundamental que interesa conocer, para comprender mejor el fundamento de los equilibrios dinámicos que se establecen en el interior del rotor, es el volumen crítico, llamado también relación del volumen crítico entre disolvente y fase acuosa, en nuestro caso caldo de penicilina y acetato de amilo.

Agitando un volumen de acetato de amilo con cinco volúmenes de caldo, suele separarse bien la mezcla por gravedad. Si se agita un volumen de acetato de amilo con un volumen de caldo se separa bien la mezcla por centrifugación pero no por gravedad. Cuando se emplean dos volúmenes de acetato de amilo con uno de caldo, se separan también perfectamente por gravedad; en cambio, si se agitan solamente 1,25 volúmenes de acetato de amilo con uno de caldo, la separación se inicia por gravedad, pero extraordinariamente despacio.

Esta última relación de volúmenes, igual a 1'25, representa el volumen crítico entre las dos fases, que debe evitarse a toda costa se dé en el interior del extractor.

Se comprenderá mejor la importancia del volumen crítico considerando lo que ocurre en una columna de extracción que representamos en la figura 3.

En esta columna entra el caldo por la parte superior y se distribuye finamente, a través de un pulverizador, en el seno de un disolvente que llena la casi totalidad de la columna y que entra por la parte inferior de la misma, como se ve en el diseño. El disolvente desborda por la parte superior de la columna y el caldo después de atravesar, finamente dividido, el disolvente, el cual atraviesa por gravedad, sale por la parte inferior a través de un dispositivo que mantiene el nivel de la superficie de separación de las dos fases ligeramente por debajo del punto de entrada de disolvente en la columna.

De esta forma se consigue que la relación de volúmenes de las dos fases, dentro de la columna, esté notablemente alejada del volumen crítico de las mismas. Si ascendiendo la cúspide del sifón lo suficiente para que la ascensión de la capa de separación de las dos fases establezca una relación de volúmenes en las mismas, igual o próxima al volumen crítico, se origina una emulsión completa del caldo en el disolvente y éste, al salir por la parte superior de la columna, va emulsionado con el caldo.

El mismo fenómeno ocurre en el extractor. El acetato de amilo, que como hemos dicho, entra por la periferia del rotor debe llenar, en su trayectoria hacia la zona axial, la mayor parte del rotor dejando exclusivamente una pequeña corona en la periferia que es ocupada por el caldo extractado, el cual, como antes decíamos, es impulsado desde la parte central del rotor hacia la periferia a través del acetato de amilo. Al referirnos a la corona periférica de caldo y a la gran parte del volumen total del extractor ocupada por acetato de amilo, hacemos mención a lo que anteriormente hemos llamado interfase principal, es decir, lo que acabamos de expresar no

excluye el desarrollo interior en cada anillo de las interfases menores como explicamos ya más arriba.

La relación de volumen de acetato de amilo a caldo dentro del rotor, respecto a las fases principales, es de 2,5 a 1.

De acuerdo con lo explicado anteriormente, fácilmente se comprenderá que así como en la columna nos servíamos para variar la relación de volú-

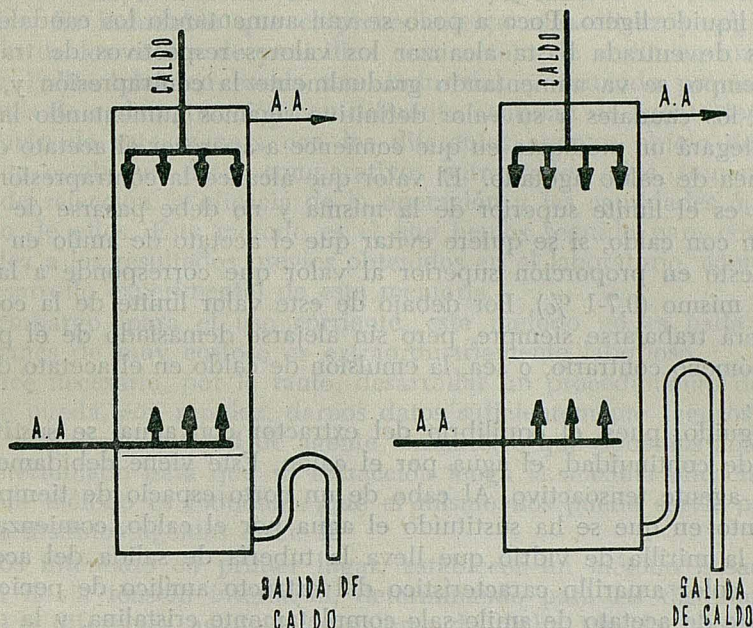


Fig. 3

menes de las fases, de las modificaciones de la altura del sifón, en el extractor nos servimos del regulador de contrapresión. Una disminución de la contrapresión nos desplaza la interfase principal hacia el eje, aumentando el volumen de la corona de caldo, y en el momento que alcanzásemos la relación de volumen crítica, se originaría la emulsión. Por el contrario, un aumento excesivo de la contrapresión, desplazaría la capa de separación fuera del rotor y hacia la línea de salida del caldo agotado, apareciendo entonces un exceso de acetato de amilo en el caldo agotado, superior al que la solubilidad del acetato de amilo en el caldo debe permitir.

De acuerdo con lo que se acaba de decir, y considerando que la forma ideal de separación de las dos fases es la que presenta el acetato de amilo con el agua pura, es aconsejable, al comenzar la extracción, equilibrar el extractor con agua y acetato de amilo. Una vez se haya conseguido el equilibrio, habremos obtenido una especie de patrón de trabajo al cual debe

ajustarse la extracción del caldo para que ésta pueda considerarse independiente de la naturaleza del mismo.

Para equilibrar el extractor con agua, se inyecta, una vez que el rotor ha alcanzado el máximo de revoluciones, primero agua acidulada a pH 2, midiendo el caudal en el rotámetro de entrada de caldo hasta que en el rotor haya entrado la mitad aproximadamente del volumen total del mismo. A continuación se inicia la inyección de acetato de amilo por la rama de entrada de líquido ligero. Poco a poco se van aumentando los caudales de las corrientes de entrada hasta alcanzar los valores respectivos de trabajo. Al mismo tiempo, se va aumentando gradualmente la contrapresión y, cuando ajustados los caudales a su valor definitivo sigamos aumentando la contrapresión, llegará un momento en que comience a aparecer el acetato de amilo por la línea de caldo agotado. El valor que alcance la contrapresión en ese momento es el límite superior de la misma y no debe pasarse de él en la extracción con caldo, si se quiere evitar que el acetato de amilo en el caldo agotado esté en proporción superior al valor que corresponde a la solubilidad del mismo (0,7-1 %). Por debajo de este valor límite de la contrapresión deberá trabajarse siempre, pero sin alejarse demasiado de él para evitar el fenómeno contrario, o sea, la emulsión de caldo en el acetato de amilo de salida.

Conseguido, pues, el equilibrio del extractor con agua, se sustituye sin solución de continuidad, el agua por el caldo. Este viene debidamente tratado con agente tensoactivo. Al cabo de un corto espacio de tiempo desde el momento en que se ha sustituido el agua por el caldo, comienza a aparecer en la mirilla de vidrio que lleva la tubería de salida del acetato de amilo, el color amarillo característico del extracto amílico de penicilina. Si la corriente de acetato de amilo sale completamente cristalina, y la de caldo agotado lleva un contenido de acetato de amilo no superior a un 1 % (esta proporción corresponde a una diferencia de caudales entre los rotámetros de entrada y salida del acetato de amilo correspondiente a ese valor de solubilidad en el caldo y al caudal de entrada de este último en el rotor) quiere esto decir, que la extracción está verificándose de acuerdo con el patrón acetato de amilo-agua y, por lo tanto, su rendimiento ha de ser independiente de la naturaleza del caldo.

Si, por el contrario, aparecen sólidos emulsionados en la corriente de salida de acetato de amilo, se reajusta la contrapresión sin sobrepasar los límites superior ni inferior. Si a pesar de estos reajustes no se hace transparente la corriente citada, es esto una prueba de que la naturaleza del caldo, por insuficiencia de tratamiento, influye en la eficacia de la extracción. Nos encontramos lejos de las condiciones ideales. Seguir la extracción en estas condiciones es ir a un rendimiento inferior al normal.

Se comprende, pues, ahora, la importancia de la adición de agentes tensoactivos al caldo y de conocer la influencia que su estructura molecular tiene en la selección de los que sean más adecuados y económicos.

2. CRITERIOS PARA SELECCIONAR LOS AGENTES DE TRATAMIENTO Y MÉTODOS EXPERIMENTALES ADOPTADOS.

El primer problema que se plantea para seleccionar los agentes de tratamiento entre sí y para cada agente en particular, la cantidad óptima a emplear en cada caso, es establecer un método experimental que nos permita comparar el comportamiento de los mismos en función de las cantidades empleadas. Es indudable que el procedimiento más eficaz y seguro es la extracción de los caldos de penicilina con acetato de amilo en un pequeño extractor Podbielniak en escala semi-industrial, y tratando previamente el caldo antes de cada extracción con diferente cantidad de agente tensoactivo. Procediendo de esta manera con los diferentes agentes objeto de estudio, se pueden establecer datos comparativos entre todos ellos, tomando como criterio de selección la eficacia de la operación y las cantidades óptimas de cada uno de ellos. Este método es el que hemos seguido para confirmar y dar solidez a los resultados previos obtenidos en el laboratorio, como se verá en el desarrollo experimental de esta memoria.

Sin embargo, para el uso corriente, este método no es nada práctico, pues además de muy costoso es extraordinariamente laborioso.

Se hace necesario, por lo tanto, desarrollar un procedimiento de laboratorio que pueda, con rapidez, darnos datos suficientemente seguros para establecer la óptima cantidad de agente tensoactivo que debemos añadir a un caldo determinado para que su extracción tenga la máxima eficacia. Conseguido este método es indudable que el mismo nos puede servir para comparar los distintos agentes entre sí.

Hemos intentado en primer lugar, establecer un método basado en la variación de la tensión interfacial, determinando para las distintas adiciones de los diferentes agentes los valores de dicha tensión, deducida mediante la ecuación de Antonow, previa medida de las tensiones superficiales de ambas fases (88 a 102).

Por desgracia la aplicación de los métodos asequibles para la determinación de la tensión superficial (103 a 128) nos está vedada en el caso de los caldos de penicilina, debido a la gran cantidad de sólidos coagulados que se forman en la acidificación previa a la extracción. Si al intentar soslayar esta dificultad de los sólidos, se clarificasen los caldos por filtración, después de acidificarlos, el problema queda fuera de lugar y no puede esperarse una reproducción de los resultados en la extracción posterior en el extractor centrífugo. Los sólidos coagulados juegan un papel importantísimo en los fenómenos que ocurren dentro del rotor. Por otra parte, el fenómeno no es puramente físico, al menos en el caso de los agentes catiónicos, para que la tensión interfacial sea la variable que mida la capacidad de acondicionamiento.

Pensando, pues, en un procedimiento capaz de reproducir en la forma más próxima, los fenómenos que ocurren en el interior del extractor, hemos llegado a establecer el siguiente procedimiento experimental de selección.

Se toma suficiente cantidad de caldo para dividirla en diversas porciones

de un litro. A cada una de estas porciones se le añade una cantidad diferente de agente tensoactivo, estableciendo entre las cantidades de agente añadidas a las distintas porciones de caldo una progresión aritmética creciente. Se agitan independientemente cada una de ellas y a continuación se ajusta, sin dejar de agitar, el pH de todas ellas a 2.1 ± 0.1 , empleando para ello un pHmetro de electrodo de vidrio frente a electrodo de calomelanos. De cada porción se toman dos partes de 25 cc. y en sendas probetas de tapón esmerilado, se mezclan, con fuerte agitación, cada una de ellas con 5 cc. de acetato de amilo. A continuación se ponen ambas muestras en los tubos opuestos de una centrífuga y se centrifugan a 2,500 r. p. m. durante 5 minutos. Los sólidos se empaquetan en la capa de separación de las dos

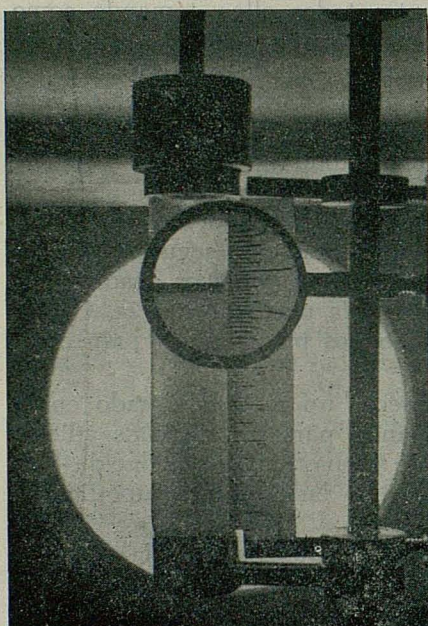


Fig. 4

fases, teniendo, para un mismo caldo, mayor espesor la capa de sólidos formada, cuanto menor es la cantidad de agente tensoactivo añadido. Esto sucede, sin embargo, entre ciertos límites, puesto que cuando las cantidades añadidas son muy pequeñas, la emulsión de sólidos en la fase del disolvente orgánico es total y no aparece empaquetamiento alguno de sólidos en la interfase. Por el contrario, si la adición es superior a una cantidad crítica determinada y el agente tensoactivo es de tipo iónico, los sólidos quedan en suspensión en la fase acuosa y aparece completamente nítida y sin sólido alguno, la superficie de separación de las dos fases. Cuando el agente tensoactivo no tiene carácter iónico, al aumentar las cantidades añadidas disminuye el espesor de la capa hasta un valor mínimo y, a partir de éste, con adiciones superiores vuelve a aumentar el espesor de la capa.

Una vez efectuada la centrifugación de la doble muestra, se mide el espesor de la capa de sólidos de la interfase en ambas muestras y se determina el valor medio de ambas medidas, que por regla general son extraordinariamente coincidentes. La medida del espesor de la capa de sólidos (Figura 4) se realiza empleando una regla, que aprecia hasta las cinco décimas de milímetro, dispuesta verticalmente en un soporte y facilitando la lectura mediante una lente de aumento sujeta al mismo soporte. Las Figuras 5 y 6 representan fotografías en las que se pueden apreciar distintos espesores de los sólidos empaquetados en la interfase.

Es importante, al realizar este tipo de experiencias, tener en cuenta los

siguientes puntos: 1.º Que los tubos de la centrífuga sean todos del mismo calibre; para ello en este trabajo se utilizaron tubos contruídos en nuestro propio taller de soplado, partiendo de piezas de tubo de vidrio de calibre normalizado. 2.º Que las revoluciones por minuto de la centrífuga sean en todas las centrifugaciones exactamente las mismas, así como el tiempo de centrifugación. Para conseguir estas condiciones la centrífuga iba provista de un tacómetro y su motor conectado a la red a través de un reostato y un

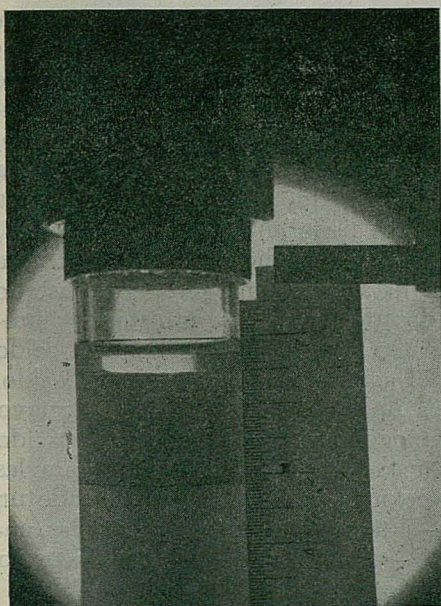


Fig. 5

Caldo tratado con 0,3 gr./l. de Bromuro de Laurilpiridinio.

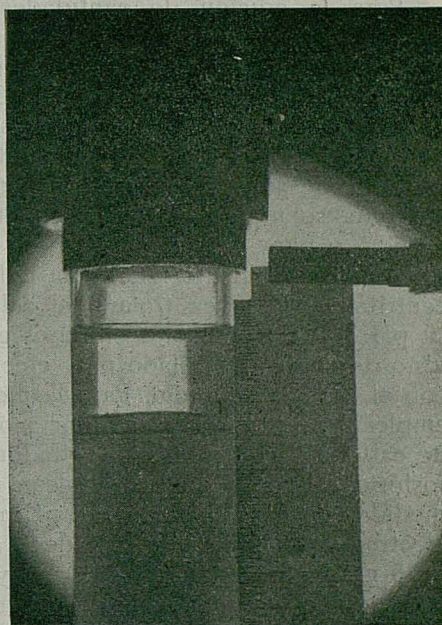


Fig. 6

El mismo caldo tratado con 2 gr./l. de Bromuro de Laurilpiridinio.

estabilizador de tensión. Además, para desconectar la centrífuga en el momento oportuno, disponíamos de un interruptor automático acoplado a un sistema de relojería.

En estas condiciones, y después de comprobar la reproducibilidad de varios resultados en operaciones de prueba, nos creemos en posesión de un método de suficiente exactitud para utilizarlo como criterio de selección.

Por otra parte, es uno de los fines de esta memoria comprobar la utilidad del procedimiento descrito, para determinar las cantidades óptimas de agente tensoactivo en cada caso o efectuar una selección entre los diferentes agentes.

Para ello se contrastan los resultados obtenidos por el método descrito, efectuando extracciones de caldo de penicilina en escala semi-industrial con el extractor centrífugo Podbielniak.

Para el desarrollo, pues, de las experiencias del laboratorio hemos dispuesto de una centrífuga de cuatro tubos Emas, para 125 V., 1,7 Amperios y un máximo de 3.500 r.p.m., 50 ciclos y una fase. La centrífuga va provista de un tacómetro para medir el número de revoluciones por minuto, un reostato, un estabilizador de corriente, y un interruptor con relé adaptado a un aparato de relojería. El estabilizador de corriente es un SOLA con un primario para 100 a 150 voltios y el secundario a 125 volts., 1,8 Amperios, 50 ciclos y una fase.

Para la adición de cantidades conocidas del agente tensoactivo empleamos dos tipos de buretas, una de 0 a 50 cc., y la otra, una microbureta de 1 cc. de capacidad total, dividido en centésimas; esta última para las adiciones de las fracciones de cc. Con ambas es suficiente, pues las sales de amonio cuaternario las empleamos todas ellas en soluciones acuosas conteniendo 10 gramos de producto activo por 100 cc. de solución; por lo tanto, cada cc. de solución añadida supone un decigramo de producto activo. La Tretolita se mide también volumétricamente ya que se presenta en forma líquida, y para determinar el peso añadido se tiene en cuenta su densidad, que es prácticamente igual a la del agua. Para la medida de las muestras a centrifugar, una vez tratado el caldo con el agente tensoactivo y ajustado su pH a 2,1, empleamos cilindros graduados de material contrastado y provisto de tapón esmerilado para efectuar en los mismos la agitación del caldo con el acetato de amilo. Para la mezcla del agente tensoactivo con el caldo, empleamos un sencillo agitador acoplado a un motor eléctrico de un octavo de caballo y con el mismo agitador se homogeneizan las adiciones de ácido fosfórico al 65 % que se emplean para ajustar al pH a $2,1 \pm 0,1$. Para las medidas de pH utilizamos un pHmetro Beckman, modelo B, provisto de un electrodo de vidrio para pH de 0 a 11 —a temperaturas comprendidas entre 5 grados centígrados bajo cero y 100° C.—, modelo 4.990-80; el electrodo de referencia es un electrodo ordinario de calomelanos.

Todas las experiencias fueron realizadas a la temperatura ambiente, lo mismo las centrifugaciones que las adiciones de agente tensoactivo. La influencia de la temperatura en la capacidad de acondicionamiento de los caldos que presenta cada agente tensoactivo, es despreciable y no varía prácticamente en el intervalo de 20°C., que puede haber de trabajar con el caldo a temperatura próxima a 0°C. a trabajar a la temperatura ambiente. A temperaturas superiores a la ambiente es imposible trabajar porque entonces la desactivación térmica de la penicilina es muy considerable y no tiene utilidad desde el punto de vista industrial.

Para realizar las extracciones empleamos un equipo semi-industrial, cuya descripción detallamos a continuación: Consta, en primer lugar, del extractor centrífugo Podbielniak, modelo 6.100, construido en acero inoxidable con molibdeno y con una capacidad en el rotor de 2,8 litros (Fig. 7). Va accionado por un motor de 2 HP, trifásico, para 220-380 volts. y 50 ciclos. El motor, además, va provisto de un variador de velocidad que suministra un mínimo de 1.500 r. p. m. y un máximo de 3.000. El consumo de esta unidad eléctrica es de 7,6 amperios a 220 volts. y 4,1 amperios a 380. El motor está

blindado a prueba de explosión para evitar accidentes, ya que operamos con disolventes orgánicos inflamables.

El extractor Podbielniak puede girar a diferentes velocidades, dependiendo del número de revoluciones suministradas por el variador de velocidad

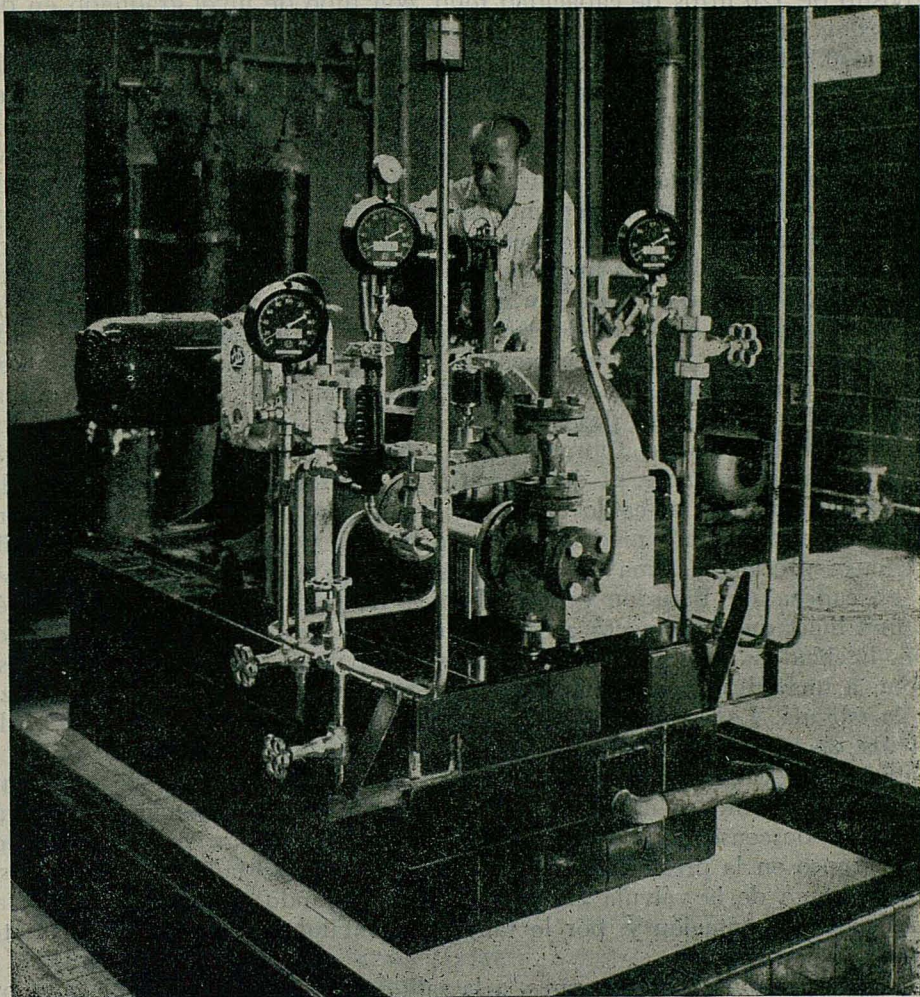


Fig. 7

Extractor Podbielniak, modelo 6.100, usado en las experiencias que constituyen el objeto de esta memoria.

del motor. En nuestro caso, operamos con 5.000 r. p. m. en el rotor del extractor, que es el máximo posible y corresponde a 3.000 revoluciones en el variador de velocidad.

Lleva además el extractor 4 manómetros graduados en lbs/pulgada² desde

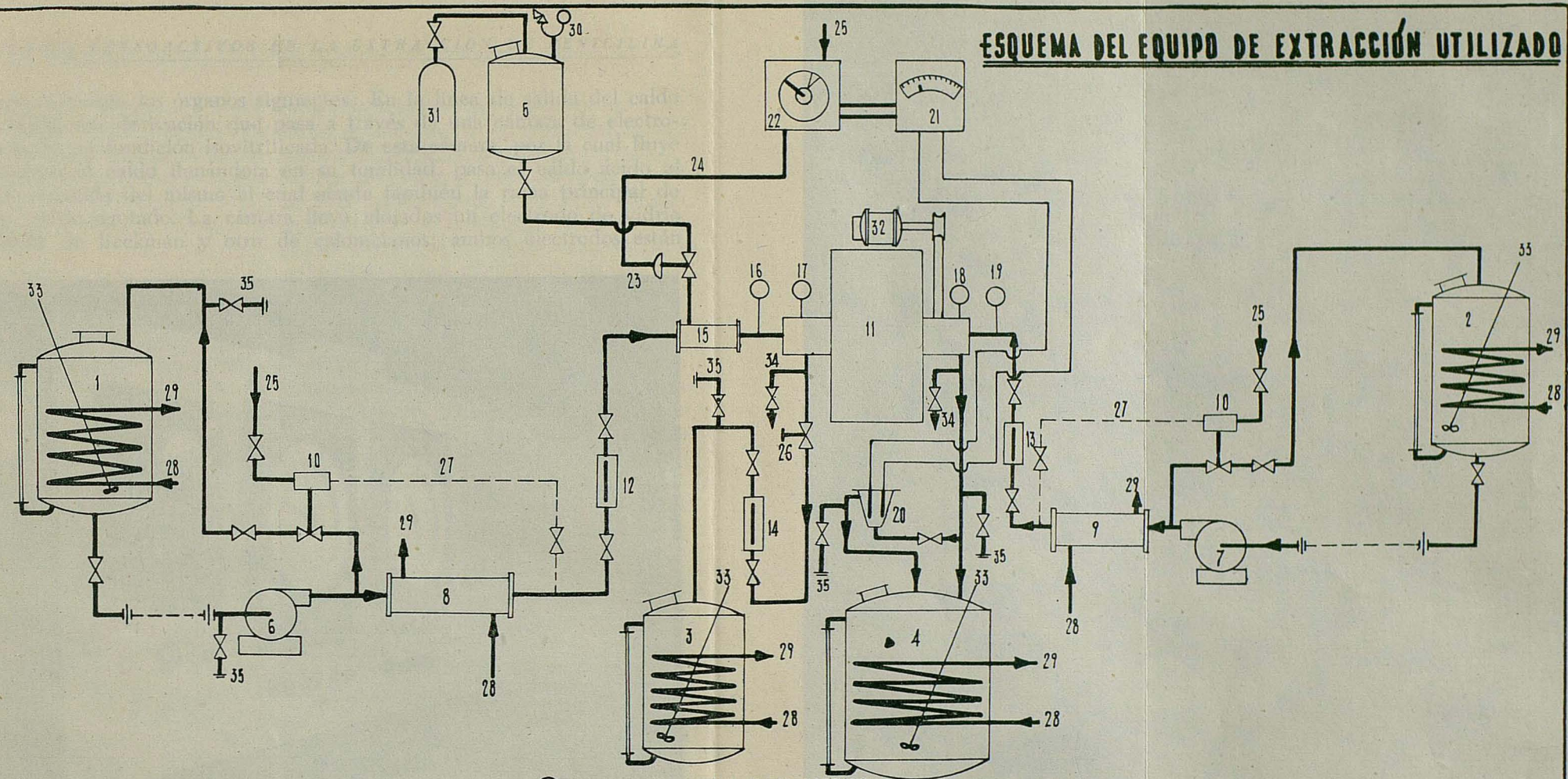
0 a 200 ó 250. Esta última presión es la máxima de trabajo del extractor. En la línea de salida del líquido ligero lleva un regulador de contrapresión, que es un manorreductor de funcionamiento semiautomático.

La rama de alimentación de caldo al extractor está formada (véase, para la descripción que sigue, la Fig. 8) por los siguientes elementos: Un depósito de 120 litros de capacidad total, con tubo de nivel graduado en decilitros, y provisto de un serpentín interior por donde circula salmuera a 5° bajo 0. El tanque está todo él construido en acero inoxidable, sin molibdeno, así como todas las líneas y bombas de la instalación, excepto la línea de conducción de ácido fosfórico, que está construida con acero inoxidable con molibdeno, de mayor resistencia a los ácidos. El tanque, asimismo, lleva un agitador construido en el mismo material y accionado por un motor de 1 HP. El tanque va unido mediante una conexión flexible a una bomba Roy-Roth, para un caudal máximo de 10 litros minuto, contra una presión de 10 Kgs./cm². Esta bomba impulsa el líquido a través de un cambiador de calor de haz tubular irrigado en contracorriente con salmuera a 5° bajo 0. La misión de este cambiador de calor es absorber el calor cedido al caldo por el exceso de energía mecánica de la bomba, y obtenerlo al entrar en el extractor a la temperatura de 5 a 6°. Inmediatamente antes del cambiador de calor existe una derivación en la línea de impulsión de la bomba que devuelve el caudal sobrante al tanque de alimentación. El equilibrio entre el caudal sobrante, el que se retira, y la presión que se solicita de la bomba para inyectar el caldo en el extractor a un caudal constante, se consigue automáticamente mediante una válvula de control Fischer, tipo 4.100 DR, cuya presión máxima de trabajo es 250 lbs/pulgada². La válvula lleva en su cabeza un Bourdon que recibe las variaciones de presión a través de una línea que le conecta al punto en el cual queremos controlar la presión, haciéndola constante e igual a un valor determinado. El Bourdon se opone a una presión constante de aire comprimido que alimenta la cabeza de la válvula. Las oscilaciones del Bourdon se transmiten al vástago de la válvula de la siguiente forma: Para un aumento de presión en el punto a controlar, la válvula automática responde levantando el vástago y permitiendo un aumento en el caudal devuelto al tanque de alimentación, lo cual origina el descenso de la presión en el punto a controlar; por el contrario, un descenso en la presión en este punto lleva consigo también un descenso en el vástago de la válvula automática, disminuyendo el caudal devuelto al tanque de alimentación y, por lo tanto, aumentando la presión en el punto a controlar.

Con la presión constante, pues, a la salida del cambiador de calor y con un valor suficientemente alto para compensar las pérdidas de carga entre el punto controlado y el extractor, no nos queda más que medir el caudal de entrada del caldo en el extractor y acidificar dicho caldo inmediatamente antes de introducirse en el Podbielniak. La medida del caudal se consigue con un rotámetro Schutte & Koerting de tubo 3-HCF y flotador 30-J.

La acidificación del caldo se hace en un ensanchamiento de la tubería con tabiques alternados interiores, que crean un fuerte movimiento turbulento con la mezcla perfecta del ácido y el caldo. La acidificación se contro-

ESQUEMA DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN UTILIZADO



- ① DEPÓSITO DE CALDO TRATADO
- ② DEPÓSITO DE A. AMILO PURO
- ③ DEPÓSITO DE A. AMILO RICO
- ④ DEPÓSITO DE CALDO AGOTADO
- ⑤ DEPÓSITO DE ACIDO
- ⑥ BOMBA DE CALDO
- ⑦ BOMBA DE ACETATO DE AMILO
- ⑧ CAMBIADOR DE CALOR PARA ENFRIAR EL CALDO
- ⑨ CAMBIADOR DE CALOR PARA ENFRIAR EL A. AMILO
- ⑩ VALVULAS FISHER DE REGULACION AUTOMATICA DE LA PRESION DE ENTRADA EN LOS ROTAMETROS DE ALIMENTACION
- ⑪ EXTRACTOR PODDIENIAK 6.100
- ⑫ ROTAMETRO PARA MEDIR EL CAUDAL DE ENTRADA CALDO
- ⑬ ROTAMETRO PARA MEDIR EL CAUDAL DE ENTRADA DE A. AMILO PURO
- ⑭ ROTAMETRO PARA MEDIR EL CAUDAL DE SALIDA DE A. AMILO RICO
- ⑮ MEZCLADOR DE ACIDO Y CALDO
- ⑯ MANOMETRO ENTRADA DE CALDO
- ⑰ MANOMETRO SALIDA DEL A. AMILO RICO

- ⑱ MANOMETRO SALIDA CALDO AGOTADO
- ⑲ MANOMETRO ENTRADA A. AMILO PURO
- ⑳ CAMARA DE ELECTRODOS (Vidrio-calomelanos)
- ㉑ AMPLIFICADOR-INDICADOR DE pH BECKMAN
- ㉒ REGISTRADOR-CONTROLADOR DE pH BROWN (MINNEAPOLIS. HONEY-WELL)
- ㉓ VALVULA AUTOMATICA DE CONTROL DE ACIDO, GOBERNADA POR EL BROWN
- ㉔ LINEA DE AIRE COMPRIMIDO DE CONEXION ENTRE BROWN Y EL DIAFRAGMA DE LA VALVULA AUTOMATICA
- ㉕ LINEAS DE ALIMENTACION DE AIRE COMPRIMIDO A LOS APARATOS DE CONTROL
- ㉖ REGULADOR DE CONTRAPRESION EN LA SALIDA DE A. AMILO RICO
- ㉗ LINEAS DE TRANSMISION DE PRESION DEL PUNTO CONTROLADO A LA VALVULA CONTROLADORA
- ㉘ ENTRADAS DE SALMUERA A 5°C. A LOS REFRIGERANTES
- ㉙ SALIDA DE SALMUERA DE LOS REFRIGERANTES
- ㉚ JUEGO DE MANOMETRO Y VALVULA DE SEGURIDAD DEL TANQUE DE ACIDO
- ㉛ BOTELLA DE AIRE COMPRIMIDO
- ㉜ MOTOR DEL EXTRACTOR
- ㉝ AGITADORES
- ㉞ PURGAS
- ㉟ CONEXIONES AUXILIARES PARA EQUILIBRAR EL EXTRACTOR

Fig. 8

la también mediante los órganos siguientes: En la línea de salida del caldo agotado existe una derivación que pasa a través de una cámara de electrodos construída en fundición isovitrificada. De esta cámara, por la cual fluye continuamente el caldo llenándola en su totalidad, pasa el caldo ácido al tanque de recogida del mismo al cual acude también la rama principal de salida del caldo agotado. La cámara lleva alojados un electrodo de vidrio tipo 8990-80 de Beckman y otro de calomelanos; ambos electrodos están

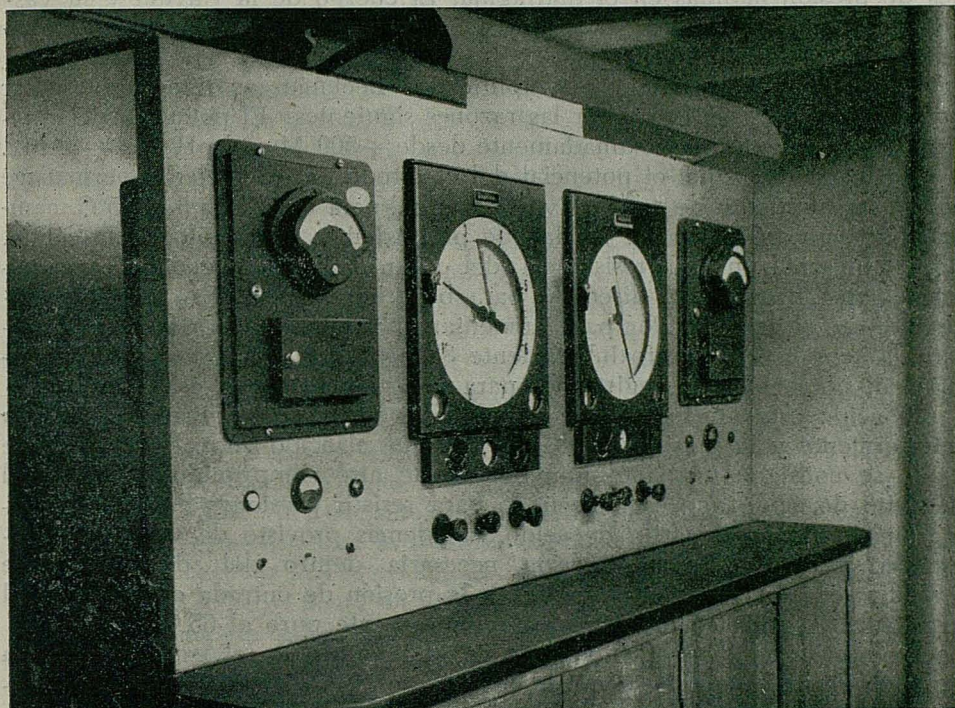


Fig. 9

Unidades Brown-Beckman para medida, registro y control de pH. Una de ellas fue usada en nuestras experiencias.

conectados a un amplificador de corriente continua Beckman que lleva escala indicadora de pH y corresponde al modelo R. (Véase figura 9).

Este, a su vez, se conecta con un potenciómetro Brown de la Minneapolis Honeywell, que actúa como indicador de pH, registrador del mismo y controlador automático del caudal de ácido necesario para mantener en la cámara de electrodos un pH constante (en nuestro caso $2,1 \pm 0,1$). El potenciómetro controlador Brown lleva un puente de Wheatstone en el cual la corriente producida en su desequilibrio, después de amplificada, mueve un motor que, a su vez, acciona el puntero indicador, la pluma registradora, el cursor del hilo potenciométrico para equilibrar automáticamente el puen-

te y un sistema de palancas que actúan sobre el sistema regulador de la banda proporcional del aparato y sobre un "flapper" (129).

Por otra parte, al aparato llega una línea de aire comprimido a presión constante. Esta presión es modificada mediante un "flapper" y un sistema de control proporcional (129 y 130) y transmitidas las variaciones de presión al diafragma de una válvula de control de la línea de ácido. El vástago entra o sale en el cuerpo de la válvula de acuerdo con las variaciones de presión habidas en el diafragma. El cuerpo de la válvula y su vástago están contruídos en Hastelloy C, aleación extraordinariamente resistente a los ácidos fuertes.

Refiriéndonos de nuevo al amplificador Beckman es importante notar que su empleo es necesario por las razones siguientes: El potencial del electrodo de vidrio varía aproximadamente desde -500 Mv. al pH 2 a -40 Mv. a pH 10, mientras que el potencial del electrodo de calomelanos permanece constante, alrededor de ± 245 Mv. La f. e. m. neta de la célula a 25°C . cambia, pues, unos 60 Mv. por unidad de pH. Además el circuito de la célula de pH presenta un gran resistencia (del orden de 1.000 megaohms) y el potenciómetro Brown está diseñado para baja impedancia. Es, pues, necesario utilizar el amplificador para aumentar el valor de la corriente y disminuir la tensión hasta aproximadamente 35 Mv., que es la sensibilidad normal del potenciómetro registrador para la totalidad de su escala.

El ácido está almacenado en un depósito de acero ordinario ebonitado interiormente y la presión necesaria para que el ácido entre en la línea de caldo se consigue mediante una botella de aire comprimido, acoplada al depósito de ácido que está diseñado para resistir presiones hasta de 15 kilogramos/cm². El depósito de ácido va además provisto de válvula de seguridad y manómetro. La presión necesaria dentro del depósito es de 0,75 kgs./cm² a 1 kgs./cm² superior a la presión de entrada de caldo en el extractor. Se utiliza ácido fosfórico químicamente puro al 65 %.

La rama que inyecta el acetato de amilo puro en el extractor, consta también de un tanque de acero inoxidable de 50 litros con agitador, serpentín de salmuera y tubo de nivel graduado en decilitros. El depósito va conectado a una bomba exactamente igual a la de caldo y un cambiador de dimensiones algo menores que el empleado para el caldo. El control automático de la presión inmediatamente antes de entrar el acetato de amilo en el rotámetro que mide su caudal, se efectúa mediante un dispositivo totalmente exacto al descrito para el caldo. El rotámetro de entrada de acetato de amilo, así como el de salida, son del tipo Schutte & Koerting, con tubo 3-R y flotador de inoxidable 3L-C. La salida de acetato de amilo rico tiene, en primer lugar, el regulador de contrapresión ya citado y, por último, el rotámetro que acabamos de describir. Esta línea termina en un tanque de recepción del acetato de amilo rico provisto de un serpentín de salmuera, de un tubo de nivel para la medida de volumen y de su agitador para la homogeneización del acetato de amilo rico antes de efectuar las tomas de muestra para análisis.

Por último, la línea de salida del caldo agotado que conduce éste a pH 2,1 y la rama derivada que pasa a través de la cámara de electrodos,

acuden a un tanque de acero inoxidable de 250 litros con agitador, tubo de nivel y serpentín de salmuera. En este tanque se pone, antes de comenzar la extracción, un volumen igual al del caldo a extraer, de una solución acuosa de fosfatos potásico mono y bibásico a pH 8. De esta manera, al recibirse sobre este tampón el caldo agotado ácido, se neutraliza instantáneamente, evitándose así que durante el tiempo que tarda la extracción en realizarse, se desactive la penicilina residual que queda en el caldo agotado. El análisis de la muestra sacada al terminar la extracción, nos da un valor que habrá de ser multiplicado por el coeficiente de dilución efectuado al recibir el caldo agotado sobre la solución Buffer.

La línea de entrada de caldo lleva un injerto en la aspiración de la bomba para acoplarle una conexión flexible a la red de agua. Se emplea ésta al iniciarse cada extracción para equilibrar el extractor. Asimismo, la salida de acetato de amilo tiene una válvula de purga inmediatamente después del extractor, que se utiliza en la puesta en marcha del mismo, e inmediatamente después del rotámetro lleva un injerto con válvula para recoger por él, el acetato que sale del extractor durante la operación para equilibrarlo. El agua que sale, en esta etapa, por la salida de caldo agotado va a la alcantarilla por las válvulas que existen en las líneas principal y de cámara de electrodos, para retirar el agua en la fase de equilibrado.

Para realizar las extracciones se procede de la manera siguiente: Asegurarse de que el extractor está vacío y los tapones del rotor están ajustados.

Ajustar los engrasadores sobre los cojinetes del extractor y graduar el flujo de aceite a una gota cada 3 minutos.

Arrancar el motor del extractor y aumentar paulatinamente la velocidad del rotor, maniobrando sobre la manilla del variador de velocidades. Tener cuidado de no exceder la intensidad de plena carga del motor. Elevar así la velocidad hasta 5.000 r. p. m. en el rotor.

Abrir la línea de salida de acetato de amilo por la conexión auxiliar para equilibrar.

Cerrar la válvula de purga de caldo agotado y abrir la línea a través de la cámara de electrodos y general, para equilibrar, con salida a los desagües.

Abrir la conexión auxiliar de agua en la aspiración de la bomba de caldo (la válvula del tanque de caldo a extraer está cerrada). Poner en marcha la bomba de caldo. Llenar el rotor con 1,5 litros de agua aproximadamente (determinados por el caudal leído en el rotámetro y el tiempo).

Arrancar la bomba de acetato de amilo puro, sin cerrar el caudal de agua y abriendo inmediatamente la purga en la línea de acetato de amilo rico. Ajustar el caudal de acetato de amilo a 0,78 litros/minuto. En cuanto salga el acetato de amilo por la purga anterior al regulador de presión, ciérrase esta purga y ajústese el caudal de agua a 3,5 litros/minuto.

Comenzar entonces el flujo de ácido sobre el agua (previamente debió ponerse, con tiempo suficiente, el tanque de ácido a la presión de 9,5 kgs./cm²). Ajustar el aparato de control y registro de pH a $2,1 \pm 0,1$.

Reajustar los caudales a sus valores establecidos e inmediatamente ajus-

tar la contrapresión hasta que ambas fases salgan totalmente claras e independientes una de otra.

(En este punto, y de una vez para siempre, se determinaron las condiciones óptimas de trabajo: Presión de entrada de líquido ligero, contrapresiones máxima y mínima y relación de caudales. Más abajo se reseñan dichas condiciones).

Cuando el equilibrio está alcanzado, cambiar de agua a caldo en la succión de la bomba de éste, y tan pronto como empiece a colorearse de amarillo el acetato de amilo que sale del extractor, cambiar las válvulas de conexión auxiliar de esta línea a la que va al tanque de recepción de acetato de amilo rico. Asimismo, en la salida de caldo agotado, cuando comience a colorearse el agua, se inicia la recogida de caldo agotado.

Ambas corrientes de salida deberán aparecer claras durante todo el proceso.

Al finalizar la operación se vuelve de nuevo a introducir agua para desplazar, manteniendo la recolección de las ramas salientes hasta que salgan incoloras.

Para establecer las condiciones de trabajo, se opera de la forma siguiente: Con el extractor en marcha con agua y acetato de amilo se introducen, para un mismo caudal de agua (3,5 l./min.), diferentes caudales de acetato de amilo, sin variar las revoluciones del rotor, y maniobrando sobre la contrapresión. Primero disminuimos ésta hasta que el agua inunda el acetato de amilo y anotamos el valor de la misma en este momento, luego la aumentamos hasta que el acetato de amilo inunda la línea de agua y tomamos nota de su valor en este otro punto. Repitiendo lo mismo para distintos caudales de acetato de amilo, obtenemos los valores de la tabla I, representados gráficamente en la Figura 10.

TABLA I

Presión de entrada del líquido ligero 135 lbs./pulg.²

Caudal del líquido pesado 3,5 l./min.

Rotor 5.000 r. p. m.

Caudal l./m.	Mínima contrapresión lbs./pulg. ²	Máxima contrapresión lbs./pulg. ²
0,5	95,2	96
0,55	95,5	97
0,62	96	98,5
0,72	96,5	100
0,75	96,75	101,5
0,76	96,75	103
0,78	96,75	104

Como se ve, la zona de mayor amplitud en los valores de la contrapresión corresponde a un caudal de acetato de amilo de 0,78 l./min. Para este caudal, y considerando el que empleamos para el agua, vemos que se establece la relación 4,5/1 entre los caudales de agua y acetato de amilo.

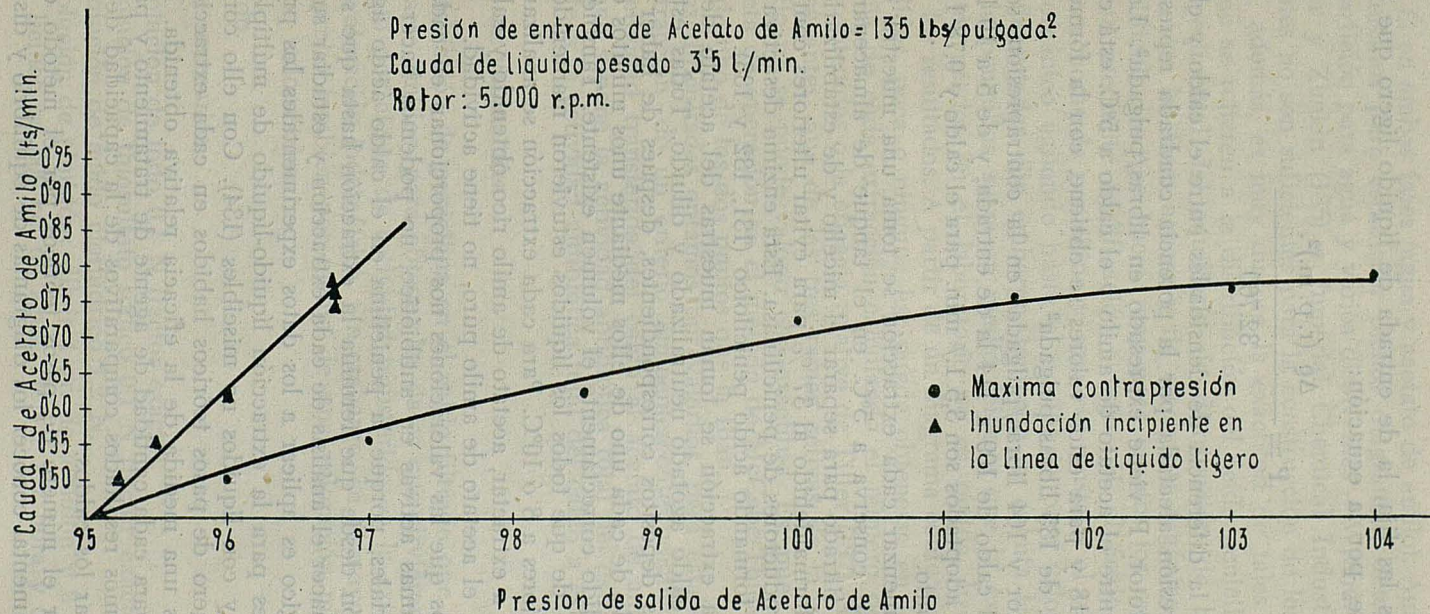


Fig. 10

Las presiones las fija, la de entrada de líquido ligero que viene dada, aproximadamente, por la ecuación:

$$P = \frac{\Delta q \text{ (r. p. m.)}^2}{32.760}$$

en donde Δq es la diferencia de densidades entre el caldo y el acetato de amilo y la expresión afectada por la potencia cuadrada representa las revoluciones del rotor. P viene expresado en libras/pulgada². La diferencia de densidades entre el acetato de amilo y el caldo a 5°C. está comprendida entre 0,175 y 0,18 y para estos valores se obtiene, con la fórmula anterior, un valor para P , de 135 libras/pulgada².

Con este valor y 104 libras/pulgada² en la contrapresión, se equilibran las presiones del caldo de 109 a 114 la de entrada, y de 5 a 10 la de salida.

Los caudales adoptados son 3,5 l./ min. para el caldo y 0,78 l./ min. para el acetato de amilo.

Antes de comenzar cada extracción se toma una muestra del caldo a extraer, que se conserva a 5°C. en el tanque de almacenamiento, después de haberlo filtrado para separar el micelio y de estabilizarlo con 0.5 % de solución de formaldehído al 37 % para evitar ulteriores contaminaciones por gérmenes productores de penicilinas. Esta enzima desactiva rápidamente la penicilina, formando ácido peniciloico (131, 132 y 133).

Terminada la extracción se toman muestras del acetato de amilo rico obtenido y del caldo agotado neutralizado y diluido. Todas estas muestras se toman de los depósitos correspondientes, después de haber homogeneizado el contenido de cada uno de ellos mediante unos minutos de agitación y de haber medido correctamente el volumen existente. También es importante asegurarse de que todos los líquidos estuvieron mantenidos a temperaturas no superiores a 8 ó 10°C. Para cada extracción se analizan, pues, tres muestras: caldo a extraer, acetato de amilo rico obtenido y caldo agotado. La cuarta rama, el acetato de amilo puro, no tiene actividad.

Con los datos que las valoraciones nos proporcionan en cada extracción para las tres ramas activas en antibiótico, no podemos hacer un balance exacto de materiales, porque la penicilina en el caldo ácido agotado sufre una desactivación desde que termina la extracción hasta que se neutraliza el caldo. Para hacer el análisis de cada extracción y estudiar su eficacia, el método más lógico es aplicar a los datos experimentales los principios del cálculo existentes para la extracción líquido-líquido de múltiples pasos en contracorriente y con líquidos no miscibles (134). Con ello conseguiríamos calcular el número de pasos teóricos habidos en cada extracción, lo cual, en definitiva, es una medida de la eficacia relativa obtenida. Procediendo de esta forma para cada cantidad de agente de tratamiento y para distintos agentes, tendríamos resultados comparativos de la capacidad de los mismos para acondicionar los caldos.

Para calcular el número de pasos teóricos por el método de McCabe-Thiele, es fundamental conocer los diagramas de equilibrio y distribución de

la penicilina G en ambas fases (agua y acetato de amilo). Aunque se han hecho varios intentos para establecer dichos diagramas, determinando coeficientes de partición para agua y varios disolventes —Witmore y Col (4); Rowley, Steiner y Zimkin (135) e Imperial Chemical Industries (136)— los datos existentes no son suficientes para la construcción de los diagramas por una parte y, además, es muy dudosa la exactitud de tales datos, especialmente los que se refieren a la distribución del ácido penicilínico. La determinación experimental del equilibrio de distribución de la penicilina en forma ácida entre las fases acuosa y de disolvente orgánico inmiscible está erizada de dificultades que hacen muy poco exactos los resultados. Es necesario liberar, mediante acidificación a bajo pH, el ácido penicilínico en las soluciones acuosas de penicilina y, una vez ajustado el pH, extraer con el solvente orgánico agitando hasta el equilibrio para valorar ambas fases después de decantadas. Sin embargo, teniendo en cuenta la rápida desactivación que la penicilina sufre en medio ácido y que la extracción por los procedimientos usados en el laboratorio no es rápida, hace dudar de la exactitud de los resultados. A partir de un diagrama confeccionado con datos tan poco sólidos, poca o ninguna luz puede obtenerse en la determinación de la eficacia de cada extracción calculando el número de pasos teóricos equivalentes obtenidos o la eficacia relativa de Tiller (137). A esto añadamos, como dijimos antes, que de las tres ramas activas de la extracción, la de caldo agotado no se puede valorar con exactitud. Es, pues, imposible establecer la recta de operación en el método de McCabe-Thiele por quedarnos indeterminado uno de los dos puntos que la fijan.

Ante estas dificultades optamos por valernos, para establecer la eficacia de cada extracción, de un criterio eminentemente práctico: el tanto por ciento de actividad transferida del caldo al acetato de amilo, es decir, el porcentaje que supone la actividad antibiótica total del extracto amílico obtenido, frente a la actividad antibiótica total del caldo a extraer.

3. MÉTODOS DE VALORACIÓN.

La determinación de penicilina en el caldo filtrado que va a extraerse y en el extracto amílico, para obtener los datos que sirvieron de base al cálculo del tanto por ciento de actividad transferida en la extracción, se llevó a cabo por valoración iodométrica. Sin embargo, en la mayoría de las muestras se comprobó también por medio de una valoración microbiológica.

Valoración iodométrica:

a) Para caldo.

Reactivos necesarios:

1. Solución de iodo 0,1 N (factor exacto).
2. Solución de tiosulfato sódico 0,1 N (factor exacto).
3. Solución de ácido clorhídrico 1,2 N.
4. Solución de almidón: diluir 4 gr. de almidón y 2 gr. de ácido salicílico en 500 cc. de agua. Hervir 1/2 hora y diluir a un litro.

Se verifica primero, con el caldo filtrado, una defecación. Para ello, a 250 cc. de caldo filtrado y enfriado a 4 ó 5°C. se añaden 8 cc. de solución de sulfato alumínico al 25 %, se agita y se deja cinco minutos en contacto; se añaden entonces 2 grs. de carbonato cálcico pulverizado. Se agita, se filtra y en el filtrado se ajusta el pH a 4 mediante unas gotas de ácido sulfúrico diluído a 1/4 en volumen. La defecación aumenta el volumen 3,2 %, aumento que debe tenerse en cuenta en el cálculo final.

A 10 cc. de líquido a pH4 se le añaden 5 cc. de iodo 0,1 N y se valora el exceso de iodo inmediatamente con solución 0,1 N de tiosulfato sódico. Llamemos N al número de cc. necesarios de tiosulfato sódico, para este ensayo en blanco.

A otras dos porciones de 10 cc. de líquido a pH4 (para operar por duplicado), se les añade 25 cc. de HCl 1,2 N y después 5 cc. de iodo 0,1 N. Dejar en contacto media hora, a la temperatura ambiente, en frasco cerrado y valorar a continuación el exceso de iodo con tiosulfato sódico 0,1 N en presencia de solución de almidón. Llamamos *n* al valor medio de los cc. de tiosulfato usados en las dos muestras.

El número de unidades por cc. en la muestra original de caldo viene dado por la relación:

$$(N - n) \times 1.100$$

en la cual se tiene ya en cuenta la dilución debida a la defecación.

b) Para extracto amílico.

Reactivos:

1. Solución de iodo 0,1 N (factor exacto).
2. Solución de tiosulfato sódico 0,1 N (factor exacto).
3. Solución de hidróxido sódico 1 N.
4. Solución de ácido clorhídrico 1 N.
5. Indicador: Verde de bromocresol: 0,5 grms.
 Anaranjado de metilo: 0,1 "
 Agua destilada: 0,2 "
 Hidróxido sódico 1 N: cantidad suficiente para disolver.
6. Solución de almidón (preparada como se ha citado más arriba).

20 cc. del extracto amílico se agitan con 20 cc. de sosa 1 N en un pequeño embudo de decantación, renovando la agitación cada 4 ó 5 minutos y prolongando el contacto durante 20 minutos. Entonces decantar la solución acuosa alcalina (la solución de hidróxido sódico ha extractado la penicilina y a la vez hidroliza la misma dando lugar al ácido peniciloico (20) que es el que reduce el iodo). Tomar por duplicado 5 cc. de solución acuosa (correspondiente a 5 cc. de extracto amílico), diluirlos y neutralizarlos con HCl1N en presencia de 3 gotas de indicador, hasta pH4 aproximadamente (viraje al verde amarillento). Añadir un volumen de iodo 0,1 N (15 a 20 cc. se-

gún la riqueza esperada) y valorar el exceso de iodo con tiosulfato. Llamemos n al valor medio de los cc. de tiosulfato empleados.

El ensayo en blanco se efectúa por duplicado directamente sobre 5 cc. de extracto amílico diluido en 50 cc. de agua y adicionando suficiente cantidad de alcohol para que actúe como coligador y se obtenga una fase homogénea. La cantidad de iodo 0,1 N deberá ser la misma que en las muestras anteriores. Se prescinde del tratamiento con sosa para valorar sólo aquellos productos que reaccionen con iodo y no sean penicilina. Llamando N al valor medio de los cc. de tiosulfato empleados en el blanco, el número de unidades de penicilina G existentes en la muestra de valoración es:

$$(N - n) \times 6.434$$

Posteriormente se reduce al valor por cc. de la solución inicial a dosificar.

Las iodometrías se realizan con una precisión del 2 %, en el extracto amílico y de 30 u./cc. en los caldos de fermentación filtrados.

Valoración microbiológica.

El caldo agotado contiene pocas unidades para poder aplicar con precisión el método descrito anteriormente. Además, por evitar la desactivación ácida de la penicilina vimos cómo este caldo se diluía al doble de su volumen con un buffer, al recogerlo. Esto hace que en el momento del análisis aún sea menor la concentración en penicilina del mismo.

Por estas razones, para el caldo agotado se ha utilizado el método turbidimétrico que solamente tiene una precisión del 10 %. Esto no es un grave obstáculo, ya que al efectuar un balance de actividad antibiótica entre las tres ramas de extracción que contienen penicilina, siempre nos encontramos con un defecto en dicha actividad. La razón es que en el caldo agotado siempre hay una desactivación ácida durante la extracción y desde que ésta termina hasta que se neutraliza el caldo con el buffer que lo recibe. Sin embargo, es útil valorar el caldo agotado porque su contenido en penicilina siempre revela si la extracción fue o no de alta eficacia, y sirve, en cierto modo, de comprobación de los valores obtenidos para el rendimiento.

Por otra parte, y con objeto de asegurarnos de que los valores obtenidos por iodometría se refieren a penicilina G y no a sus productos de desactivación prematura, se siguió en todas las muestras de caldo a extraer y extracto amílico una valoración turbidimétrica biológica.

Se fundan estas valoraciones en medidas comparativas entre el grado de turbidez que presentan una serie de tubos conteniendo un cultivo de gérmenes sensibles a la penicilina (p. ejem.: *Stafilococcus Aureus*) adicionados con cantidades diferentes de la solución de penicilina que queremos valorar y diluida previamente con un factor de dilución conocido, y el de otros que llevan cantidades conocidas de penicilina.

La lectura de la turbidez se efectuó en un colorímetro de célula fotoeléctrica Lumetrón.

Por tratarse de un procedimiento que cae totalmente dentro de la especialidad de Bacteriología y disponer de un grupo de bacteriólogos, perfectamente equipados, encargamos a los mismos estas valoraciones. Acerca de las

Con las técnicas y métodos descritos se realizaron las experiencias que forman el cuerpo de este trabajo y que detallamos a continuación en el desarrollo de esta Sección 4.^a de la PARTE EXPERIMENTAL.

Se comenzó con un primer grupo de experiencias para estudiar comparativamente el comportamiento de los agentes tensoactivos de tipo no iónico con el de las sales de amonio cuaternario.

Para ello fueron elegidos cuatro agentes, dos de amonio cuaternario y dos de tipo no iónico. De los primeros se escogieron el bromuro de cetil-trimetilamonio y el bromuro de cetil-etil-dimetilamonio. De los segundos, Tretolita y monolaurato de sorbitol. Los cuatro se aplicaron a un mismo caldo de fermentación después de filtrado y estabilizado con formol, el CF-I.

Se procedió primero con cada uno de los agentes por el método de centrifugación en laboratorio, descrito anteriormente, y se obtuvieron los resultados que figuran en los cuadros correspondientes a las experiencias números 1, 2, 3 y 4, que vienen representados posteriormente en las figuras 11 y 12.

Peso molecular: 364,45

Tiempo: 5 min.

grms./1. añadidos.	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,6	1,9	2,2	2,6	3	5	10
Milimoles/1. añadidos.	1,64	1,92	2,19	2,47	2,75	3,02	3,29	3,57	4,39	5,22	6,04	7,14	8,23	13,72	27,50
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2,5	>1	>0,5	0,5	0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—	—	—	—
					a	b	c	d	d	e	e	e	e	e	e

- Aparece rota la capa interfacial.
- Desaparece la capa interfacial.
- Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.
- Aumento de turbidez en la fase acuosa.
- La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 2 (Centrifugaciones)

Caldo CF-I

Peso molecular: 378,47

Agente de tratamiento: Bromuro de cetileildimetilamonio.

pH inicial: $5,9 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$,

r. p. m.: 2.500

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos,	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,2	1,5	5	10
Milimoles/l. añadidos.	0,26	0,53	0,79	1,05	1,32	1,58	1,85	2,11	2,38	3,17	3,96	13,2	26,4
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	6,5	2	1,5	>0,5	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—	—
					a		b	c		d	e	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA Nº 3 (Centrifugaciones)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Tretolita (Agente no-iónico)

pH inicial: $5,9 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500

pH final: $2,1 \pm 0,1$.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3
espesor de la capa interfacial en mms.		8	5,5	2	>1	0,5	0,5	>0,5	1	1,5	3	5	7,5	8,5

EXPERIENCIA Nº 4 (Centrifugaciones)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Monolaurato de sorbitol

pH inicial: $5,9 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500

pH final: $2,1 \pm 0,1$.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3	3,2	3,4
espesor de la capa interfacial en mms.	9,5	6	3,5	3	>1	1	>0,5	<0,5	>0,5	>1	4	6,5	7

En la Fig. 11 se han recogido los resultados de las experiencias números 1 y 2. Se observa en ella cómo con los dos agentes del tipo cuaternario, al aumentar la cantidad de agente añadida descende el espesor de la capa interfacial de sólidos hasta anularse. Una vez desaparecida la capa de sólidos en la interfase, no vuelve a aparecer al seguir aumentando la proporción de agente en el caldo.

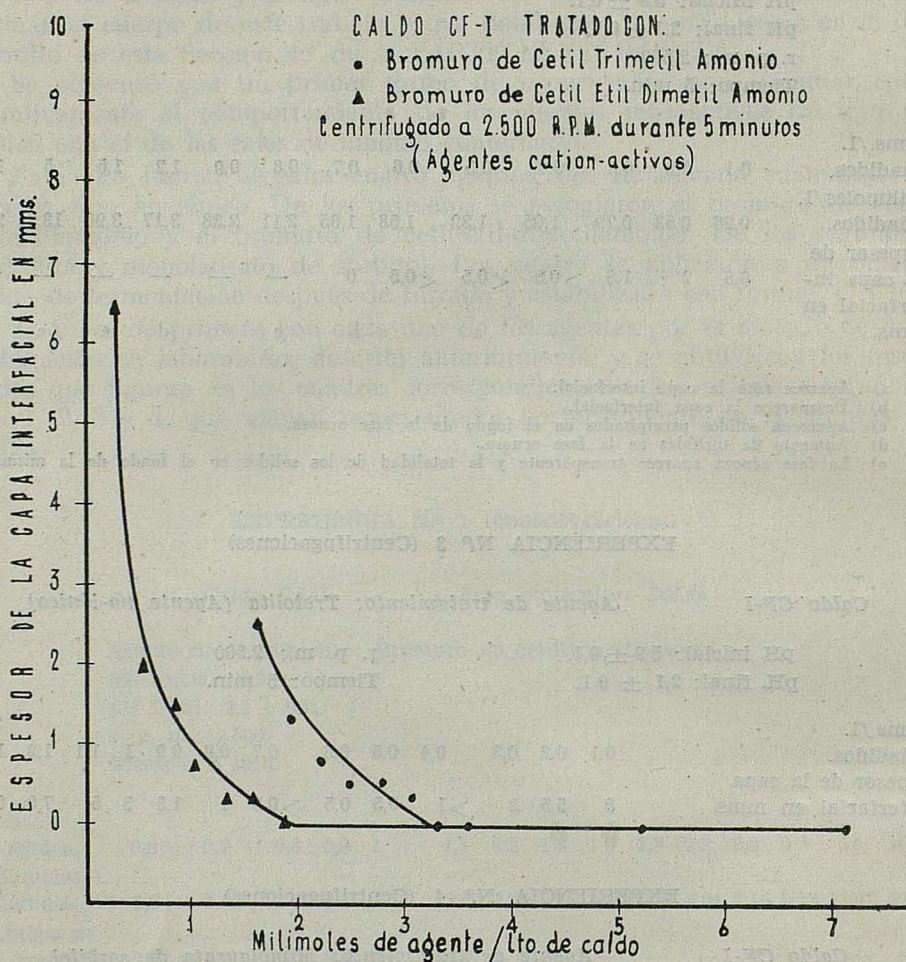


Fig. 11

La Fig. 12 representa los resultados de las experiencias números 3 y 4. De estas curvas se desprende que el comportamiento de los dos agentes no iónicos es totalmente diferente al de los anteriores. Un aumento del agente tensoactivo no iónico, crea una disminución en el espesor interfacial de sólidos hasta un valor mínimo (la capa de sólidos no llega a desaparecer); a

partir de este valor, un aumento en la proporción de agente origina un aumento en el espesor de la capa de sólidos interfaciales.

Por otra parte, comparando los resultados obtenidos con los dos agentes cuaternarios entre sí —Experiencias números 1 y 2 y Fig. 11— se observa que empleando el Bromuro de Cetiltrimetilamonio se necesitan 3,29 milimo-

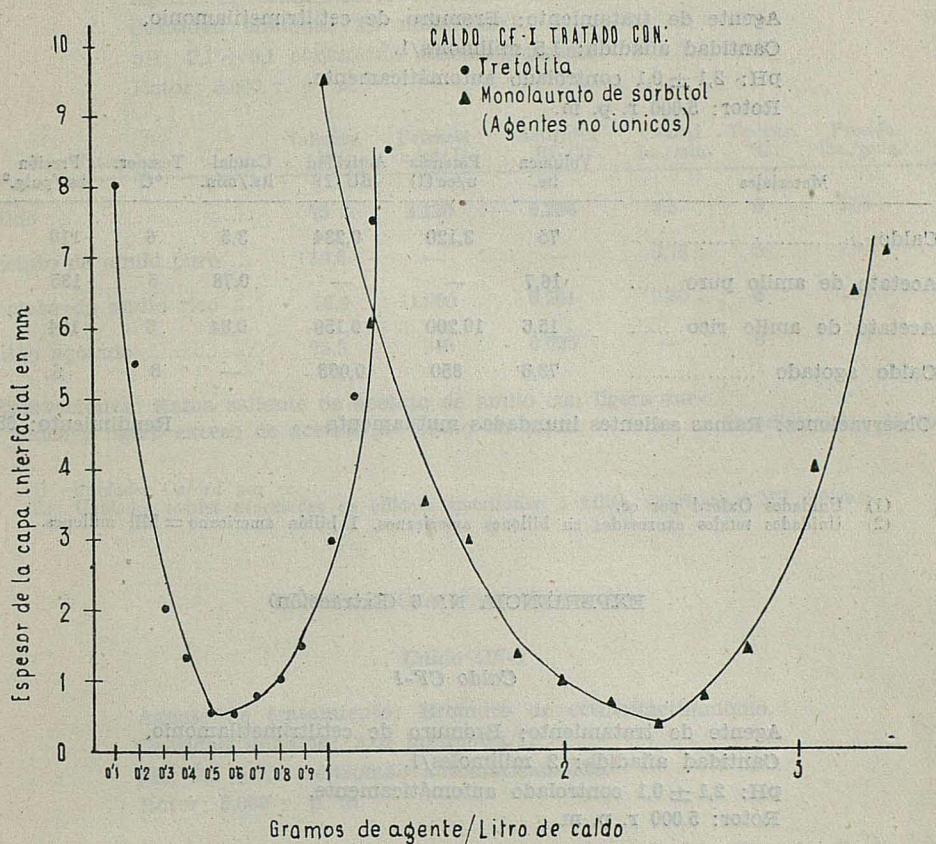


Fig. 12

les de agente por litro de caldo para eliminar la capa interfacial de sólidos, en tanto que utilizando el Bromuro de Cetiltrimetilamonio bastan 1,85 milimoles por litro.

Con el mismo caldo CF-I y los cuatro agentes mencionados, y para comprobar los resultados obtenidos con las centrifugaciones en el laboratorio, se llevaron a cabo una serie de extracciones con el extractor Podbielniak y con acetato de amilo.

Se hicieron con cada agente varias extracciones empleando en cada una distinta cantidad de tensoactivo y determinando en cada extracción la eficacia de la misma. Los resultados se desarrollan a continuación.

EXPERIENCIA N° 5 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiltrimetilamonio,

Cantidad añadida: 1,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	6	110
Acetato de amilo puro	16,7	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico	15,6	10.200	0,159	0,84	6	104
Caldo agotado	73,8	850	0,063	—	8	6

Observaciones: Ramas salientes inundadas mutuamente

Rendimiento: 68%

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N° 6 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiltrimetilamonio,

Cantidad añadida: 2 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	5	112
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	6	136
Acetato de amilo rico ...	16,2	11.410	0,185	0,82	7	103
Caldo agotado	74,5	540	0,040	—	7	9

Observaciones: Ramas salientes turbias,

Rendimiento: 79 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 7 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiltrimetilamonio,

Cantidad añadida: 2,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	16,9	11.900	0,201	0,80	6	103
Caldo agotado	75,3	340	0,025	—	8	7

Observaciones: Rama saliente de acetato de amilo con ligera turbidez y ligero exceso de acetato de amilo en caldo.

Rendimiento: 86 %.

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 8 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiltrimetilamonio,

Cantidad añadida: 3,02 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	6	135
Acetato de amilo rico ...	18,1	12.050	0,218	0,78	8	103
Caldo agotado	78,4	150	0,011	—	8	7

Observaciones: Ramas salientes completamente limpias

Rendimiento: 93,2 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 9 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiltrimetilamonio,
Cantidad añadida: 4 milimoles/l.
pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.
Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	5	111
Acetato de amilo puro ...	16,7	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	18,3	11.800	0,216	0,79	6	102
Caldo agotado	78,1	145	0,011	—	7	9

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias.

Rendimiento: 92,4 %.

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 10 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiltrimetilamonio,
Cantidad añadida: 7 milimoles/l.
pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.
Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	6	109
Acetato de amilo puro ...	16,7	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	18,5	11.720	0,217	0,79	8	103
Caldo agotado	77,9	130	0,010	—	7	6

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias.

Rendimiento: 92,8 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N° 11 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiletildimetilamonio.

Cantidad añadida: 0,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.040	0,228	3,5	5	111
Acetato de amilo puro ...	16,7	—	—	0,78	6	135
Acetato de amilo rico ...	16,3	9.460	0,154	0,82	7	103
Caldo agotado	74,1	820	0,061	—	8	8

Observaciones: Ramas salientes turbias.

Rendimiento: 67,6 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N° 12 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiletildimetilamonio

Cantidad añadida: 0,75 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.040	0,228	3,5	6	112
Acetato de amilo puro ...	16,7	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	16,7	9.825	0,164	0,80	7	103
Caldo agotado	75,2	690	0,052	—	7	9

Observaciones: Ramas salientes turbias.

Rendimiento: 71,9 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N° 13 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Bromuro de cetileildimetilamonio

Cantidad añadida: 1 milimol/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.040	0,228	3,5	5	110
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico...	17,2	11.340	0,195	0,80	6	103
Caldo agotado	75,6	330	0,025	—	6	7

Observaciones: Ramas salientes ligeramente turbias,

Rendimiento: 85,5 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N° 14 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Bromuro de cetileildimetilamonio

Cantidad añadida: 1,32 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.040	0,228	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico...	18,2	11.530	0,210	0,79	6	103
Caldo agotado	77,8	170	0,013	—	7	7

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias.

Rendimiento: 92,1 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCIÓN DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 15 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Bromuro de cetileildimetilamonio

Cantidad añadida: 2 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3,040	0,228	3,5	6	111
Acetato de amilo puro ...	16,7	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico...	18,5	11,240	0,208	0,79	6	103
Caldo agotado	78,2	195	0,015	—	8	8

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias.

Rendimiento: 91,2 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 16 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Bromuro de cetileildimetilamonio

Cantidad añadida: 3,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3,040	0,228	3,5	5	112
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico...	18,2	11,650	0,212	0,78	6	103
Caldo agotado	78,5	140	0,011	—	8	9

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias.

Rendimiento: 93 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 17 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Tretolita.
Cantidad añadida: 6,3 gr./l.
pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.
Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	5	111
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	15,4	9,930	0,153	0,83	6	104
Caldo agotado	74	905	0,067	—	7	7

Observaciones: Ramas salientes totalmente turbias. Rendimiento: 65,4 %

- (1) Unidades Oxford por cc.
(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 18 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Tretolita.
Cantidad añadida: 0,4 gr./l.
pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.
Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	16,7	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	16,2	11.440	0,186	0,80	6	103
Caldo agotado	75,3	400	0,030	—	8	7

Observaciones: Ramas salientes turbias. Rendimiento: 79,5 %

- (1) Unidades Oxford por cc.
(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 19 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Tretolita.

Cantidad añadida: 0,5 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	5	112
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	6	135
Acetato de amilo rico ...	17,9	12.300	0,220	0,78	6	103
Caldo agotado	78,2	155	0,012	—	7	9

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias. Rendimiento: 94,1-%

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 20 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Tretolita.

Cantidad añadida: 0,6 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	5	111
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	18	12.000	0,216	0,79	6	103
Caldo agotado	77,8	130	0,010	—	8	8

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias. Rendimiento: 92,3 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 21 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Tretolita.

Cantidad añadida: 0,7 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	16,7	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	17,8	12.010	0,214	0,78	7	103
Caldo agotado	77,6	155	0,012	—	7	7

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias.

Rendimiento: 91,5 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 22 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Tretolita.

Cantidad añadida: 0,8 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	5	110
Acetato de amilo puro ...	16,7	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	16,9	11.410	0,913	0,80	6	104
Caldo agotado	75,8	390	0,029	—	7	6

Observaciones: Ramas salientes turbias.

Rendimiento: 82,5 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 23 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Tretolita.

Cantidad añadida: 0,9 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.120	0,234	3,5	6	112
Acetato de amilo puro ...	16,7	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	16,2	11.100	0,180	0,81	7	103
Caldo agotado	74,8	540	0,040	—	7	9

Observaciones: Ramas salientes turbias.

Rendimiento: 76,9 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 24 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Monolaurato de sorbitol.

Cantidad añadida: 1,4 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.040	0,228	3,5	5	110
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	16,0	10.440	0,167	0,82	6	104
Caldo agotado	75,1	600	0,045	—	6	6

Observaciones: Ramas salientes turbias.

Rendimiento: 73,2 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 25 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Monolaurato de sorbitol.

Cantidad añadida: 1,8 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.040	0,228	3,5	5	110
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	6	135
Acetato de amilo rico ...	16,7	11.370	0,190	0,80	6	103
Caldo agotado	76	160	0,012	—	7	7

Observaciones: Rama saliente de acetato de amilo ligeramente turbia.

Rendimiento: 83,4 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 26 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Monolaurato de sorbitol.

Cantidad añadida: 2,2 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.040	0,228	3,5	6	111
Acetato de amilo puro ...	16,7	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	18,1	11.660	0,211	0,79	7	103
Caldo agotado	77,6	135	0,010	—	8	8

Observaciones: Ramas salientes completamente limpias.

Rendimiento: 92,6 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 27 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Monolaurato de sorbitol.

Cantidad añadida: 2,4 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.040	0,228	3,5	5	110
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	17,9	11.850	0,212	0,78	6	104
Caldo agotado	78,1	130	0,010	—	7	6

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias, Rendimiento: 93 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 28 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Monolaurato de sorbitol.

Cantidad añadida: 2,6 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.040	0,228	3,5	5	112
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	6	135
Acetato de amilo rico ...	17,3	11.730	0,203	0,79	6	103
Caldo agotado	77,6	240	0,018	—	8	9

Observaciones: Ligero exceso de caldo en la rama saliente de acetato de amilo.

Rendimiento: 89,1 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 29 (Extracción)

Caldo CF-I

Agente de tratamiento: Monolaurato de sorbitol.

Cantidad añadida: 3 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	75	3.040	0,228	3,5	5	110
Acetato de amilo puro ...	16,8	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	16,2	10,120	0,164	0,82	6	104
Caldo agotado	74,3	680	0,050	—	7	6

Observaciones: Ramas salientes totalmente turbias.

Rendimiento: 71,9 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

Los resultados de las experiencias números 5 a 10, ambas inclusive, se resumen en la tabla II y vienen representados en la Fig. 13.

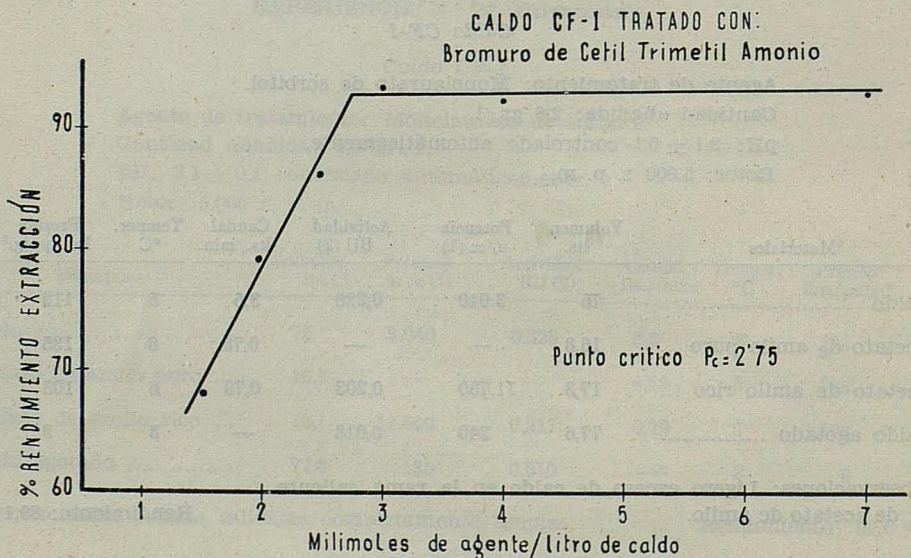


Fig. 13

TABLA II

Caldo CF-I. Tratado con Bromuro de cetiltrimetilamonio.

Milimol/l.	Rdt.°
1,5	68,0
2	79,0
2,5	86,0
3,02	93,2
4	92,4
7	92,8

Análogamente se agrupan en la tabla III los resultados de las experiencias 11 a 16, cuya representación viene dada en la Fig. 14.

TABLA III

Caldo CF-I. Tratado con Bromuro de cetileildimetilamonio.

Milimol/l.	Rdt.°
0,5	67,6
0,75	71,9
1,0	85,5
1,32	92,1
2,0	91,2
3,5	93

CALDO CF-I TRATADO CON
Bromuro de Cetil Etil Dimetil Amonio

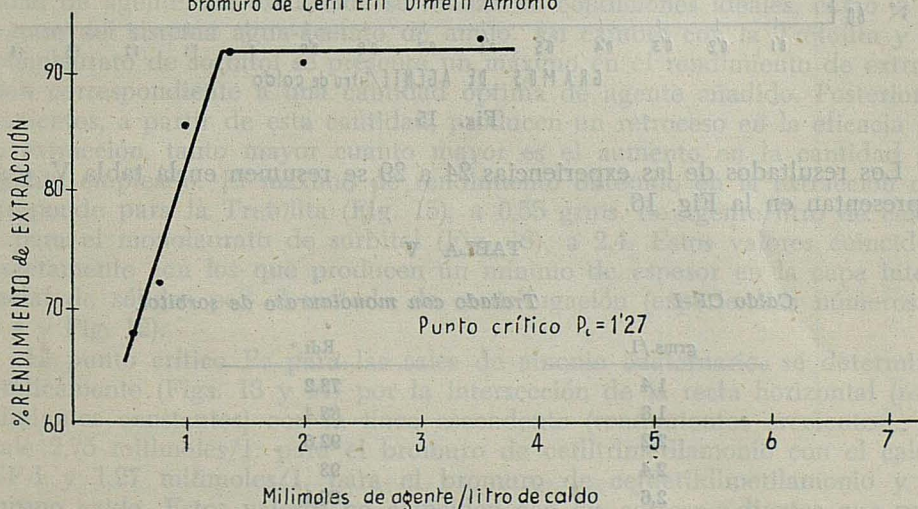


Fig. 14

En la tabla IV están agrupados los resultados de las experiencias 17 a 23, cuya representación gráfica viene dada en la Fig. 15.

TABLA IV

Caldo CF-I. Tratado con Tretolita.

grms./l.	Rdt.°
0,3	65,4
0,4	79,5
0,5	94,1
0,6	92,3
0,7	91,5
0,8	82,5
0,9	76,9

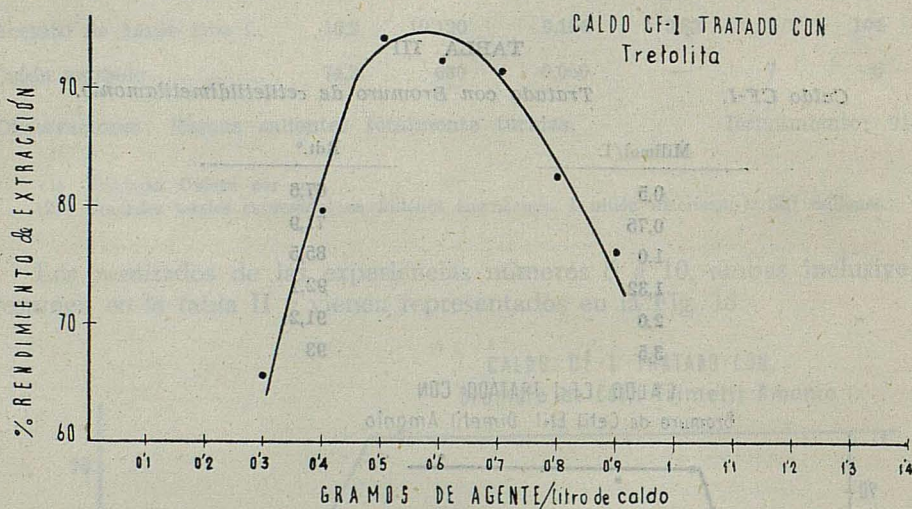


Fig. 15

Los resultados de las experiencias 24 a 29 se resumen en la tabla V, y se representan en la Fig. 16.

TABLA V

Caldo CF-I. Tratado con monolaurato de sorbitol.

grms./l.	Rdt.°
1,4	73,2
1,8	83,4
2,2	92,6
2,4	93
2,6	89,1
3	71,9

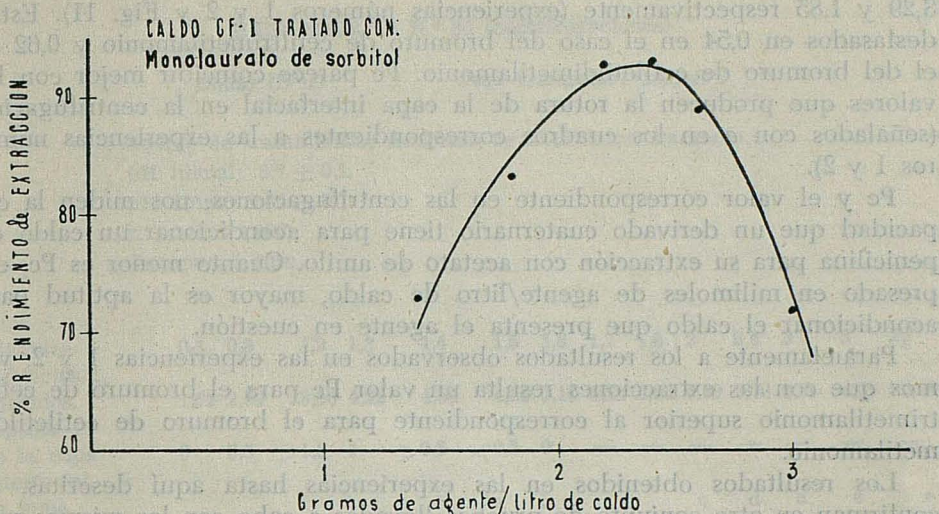


Fig. 16

Estudiando las figuras 13 y 14 comparativamente con las 15 y 16, observaremos un paralelismo con los resultados obtenidos por centrifugación. Tratando el Caldo CF-I con las sales de amonio cuaternario se aprecia un aumento en el rendimiento obtenido en la extracción conforme aumenta la cantidad de agente empleada en el tratamiento. Esto sucede hasta un límite que llamaremos punto crítico. A partir de este valor, el rendimiento se hace independiente de la naturaleza del caldo y de ulteriores aumentos en la cantidad de agente. La extracción se realiza en condiciones ideales, como si se tratase del sistema agua-acetato de amilo. En cambio con la Tretolita y el monolaurato de sorbitol se presenta un máximo en el rendimiento de extracción correspondiente a una cantidad óptima de agente añadido. Posteriores aumentos, a partir de esta cantidad, producen un retroceso en la eficacia de la extracción, tanto mayor cuanto mayor es el aumento en la cantidad de agente empleado. El máximo de rendimiento obtenido en la extracción corresponde para la Tretolita (Fig. 15), a 0,55 grms. de agente/litro de caldo y para el monolaurato de sorbitol (Fig. 16), a 2,4. Estos valores coinciden exactamente con los que producen un mínimo de espesor en la capa interfacial de sólidos por el método de centrifugación (experiencias números 3 y 4 y Fig. 12).

El punto crítico P_c para las sales de amonio cuaternario, se determina gráficamente (Figs. 13 y 14) por la intersección de la recta horizontal (rendimientos constantes) con la línea ascendente (rendimientos crecientes). P_c vale 2,75 milimoles/l. para el bromuro de cetiltrimetilamonio con el caldo CF-I y 1,27 milimoles/l. para el bromuro de cetiltrimetilamonio y el mismo caldo. Estos valores no coinciden con los correspondientes que produjeron la anulación del espesor interfacial en el método de centrifugación:

3,29 y 1,85 respectivamente (experiencias números 1 y 2 y Fig. 11). Están desfasados en 0,54 en el caso del bromuro de cetiltrimetilamonio y 0,62 en el del bromuro de cetiletildimetilamonio. P_c parece coincidir mejor con los valores que producen la rotura de la capa interfacial en la centrifugación (señalados con a en los cuadros correspondientes a las experiencias números 1 y 2).

P_c y el valor correspondiente en las centrifugaciones, nos miden la capacidad que un derivado cuaternario tiene para acondicionar un caldo de penicilina para su extracción con acetato de amilo. Cuanto menor es P_c , expresado en milimoles de agente/litro de caldo, mayor es la aptitud para acondicionar el caldo que presenta el agente en cuestión.

Paralelamente a los resultados observados en las experiencias 1 y 2, vemos que con las extracciones resulta un valor P_c para el bromuro de cetiltrimetilamonio superior al correspondiente para el bromuro de cetiletildimetilamonio.

Los resultados obtenidos en las experiencias hasta aquí descritas, se confirman en otro conjunto de pruebas llevadas a cabo con los mismos métodos, en un caldo diferente. En este caso se empleó el caldo CF-II y con él se estudiaron los agentes siguientes: Bromuro de lauril-trimetilamonio, bromuro de lauril-piridinio y Tretolita.

Los resultados obtenidos por centrifugación se detallan en los cuadros correspondientes a las experiencias números 30, 31 y 32, que vienen representados gráficamente en las Figs. 17 y 18.

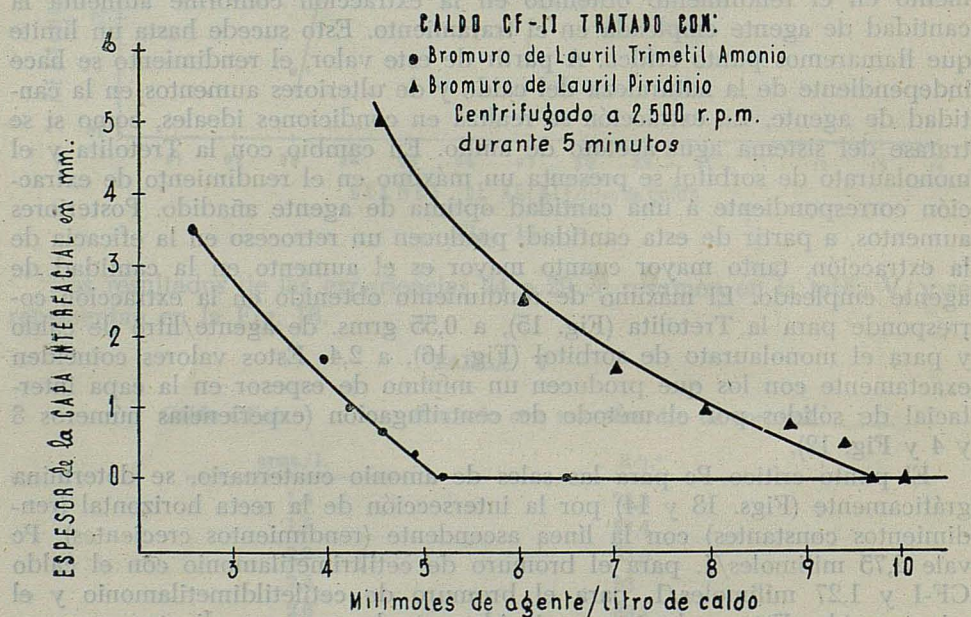


Fig. 17

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 30 (centrifugaciones)

Caldo CF-II

Peso molecular: 308,346

Agente de tratamiento: Bromuro de Lauriltrimetilamonio.

pH inicial: $5,7 \pm 0,1$.

pH final: $2,05 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,5	0,8	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	2	2,4	3	5	10
Milimoles/l. añadidos.	1,62	2,59	3,90	4,22	4,54	4,86	5,19	5,52	5,84	6,49	7,78	9,74	16,22	32,44
Espesor de la capa interfacial en mms.	6	3,5	>1,5	1	>0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—	—	—
						a	b			c	d	e	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 31 (centrifugaciones)

Caldo CF-II

Peso molecular: 329,342

Agente de tratamiento: Bromuro de Laurilpiridinio.

pH inicial: $5,7 \pm 0,1$.

pH final: $2,05 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	1,5	2	2,3	2,6	2,9	3,1	3,2	3,3	3,4	3,8	4,2	5	10
Milimoles/l. añadidos.	4,56	6,08	6,99	7,90	8,81	9,43	9,73	10,01	10,31	11,54	12,76	15,19	30,38
Espesor interfacial de la capa en mms.	5	2,5	1,5	1	>0,5	0,5	0	—	—	—	—	—	—
						a	b		c		d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 32 (centrifugaciones)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Tretolita

pH inicial: $5,7 \pm 0,1$.

r, p. m.: 2.500

pH final: $2,05 \pm 0,1$.

Tiempo: 5 min.

grms./l, añadidos.	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Espesor de la capa interfacial en mms.	6	>0,5	<0,5	>0,5	1	1,5	3	5

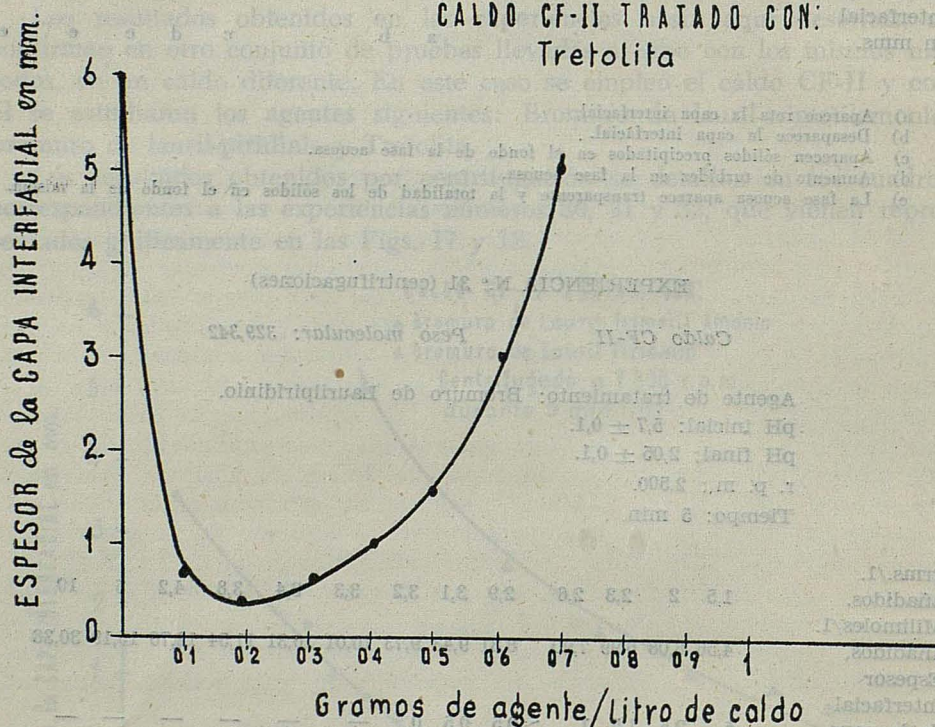


Fig. 18

Los resultados de extracción figuran en los cuadros correspondientes a las experiencias 33 a 48.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 33 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Bromuro de Lauriltrimetilamonio.

Cantidad añadida: 3,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	5	109
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	20,6	8.740	0,180	0,84	6	104
Caldo agotado	99,7	660	0,066	—	6	5

Observaciones: Ramas salientes turbias.

Rendimiento: 67,9 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 34 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Bromuro de Lauriltrimetilamonio.

Cantidad añadida: 4,0 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	6	111
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	21,2	9.710	0,206	0,82	6	104
Caldo agotado	102,1	320	0,032	—	8	7

Observaciones: Ramas salientes turbias.

Rendimiento: 77,7 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 35 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Bromuro de Lauriltrimetilamonio.

Cantidad añadida: 4,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	5	112
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	23,7	10,020	0,238	0,81	6	103
Caldo agotado	103,6	155	0,016	—	7	9

Observaciones: Rama saliente de acetato de amilo rico
ligeramente turbia.

Rendimiento: 86,1 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 36 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Bromuro de Lauriltrimetilamonio.

Cantidad añadida: 4,86 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	5	110
Acetato de amilo puro ...	22,6	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	24,0	10.160	0,244	0,79	6	104
Caldo agotado	105,3	135	0,014	—	6	6

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias.

Rendimiento: 92,1 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 37 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Bromuro de Lauriltrimetilamonio.

Cantidad añadida: 6,0 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	6	111
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	23,9	10.120	0,242	0,78	6	104
Caldo agotado	104,9	125	0,013	—	8	7

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias. Rendimiento: 91,4 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 38 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Bromuro de Lauriltrimetilamonio.

Cantidad añadida: 7,0 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	5	110
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	24,2	10.080	0,244	0,78	6	103
Caldo agotado	105,4	130	0,013	—	7	7

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias. Rendimiento: 92,1 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 39 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Bromuro de Laurilpiridinio.

Cantidad añadida: 8,0 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	5	111
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	23,4	8.550	0,200	0,83	6	104
Caldo agotado	100,1	575	0,057	—	6	7

Observaciones: Ramas salientes turbias. Rendimiento: 75,5 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 40 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Bromuro de Laurilpiridinio.

Cantidad añadida: 8,81 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	5	110
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	23,6	9.330	0,220	0,81	6	103
Caldo agotado	101,2	330	0,033	—	7	7

Observaciones: Ramas salientes turbias. Rendimiento: 83,1 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 41 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Bromuro de Laurilpiridinio.

Cantidad añadida: 9,75 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	6	135
Acetato de amilo rico ...	24,1	10.040	0,242	0,79	7	103
Caldo agotado	104,6	130	0,013	—	7	7

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias.

Rendimiento: 91,4 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 42 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Bromuro de Laurilpiridinio.

Cantidad añadida: 11,0 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	5	112
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	24,0	10.250	0,246	0,78	7	103
Caldo agotado	105,1	110	0,011	—	6	9

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias.

Rendimiento: 92,9 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 43 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Bromuro de Laurilpiridinio.

Cantidad añadida: 11,75 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	6	111
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	23,8	10.290	0,245	0,78	6	104
Caldo agotado	104,8	120	0,012	—	8	7

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias.

Rendimiento: 92,5 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 44 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Tretolita.

Cantidad añadida: 0,1 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	22,9	9.610	0,220	0,80	8	104
Caldo agotado	102,1	220	0,022	—	6	6

Observaciones: Ramas salientes ligeramente turbias.

Rendimiento: 83,1 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 45 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Tretolita.

Cantidad añadida: 0,2 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	22,6	—	—	0,78	6	136
Acetato de amilo rico ...	24,2	10.080	0,244	0,78	7	104
Caldo agotado	104,4	115	0,012	—	7	6

Observaciones: Ramas salientes totalmente limpias. Rendimiento: 92,1 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 46 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Tretolita.

Cantidad añadida: 0,3 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	5	112
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	6	136
Acetato de amilo rico ...	23,8	9.630	0,229	0,79	6	103
Caldo agotado	101,9	310	0,031	—	7	9

Observaciones: Ligero exceso de acetato de amilo en el caldo agotado.

Rendimiento: 86,5 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 47 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Tretolita.

Cantidad añadida: 0,4 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	22,6	8.940	0,202	0,81	7	104
Caldo agotado	101,1	430	0,043	—	7	6

Observaciones: Ramas salientes turbias. Rendimiento: 76,2 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 48 (Extracción)

Caldo CF-II

Agente de tratamiento: Tretolita.

Cantidad añadida: 0,5 gr./l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ controlado automáticamente.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.650	0,265	3,5	5	111
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	6	135
Acetato de amilo rico ..	22,2	8.610	0,191	0,80	7	104
Caldo agotado	99,8	610	0,061	—	6	7

Observaciones: Ramas salientes turbias. Rendimiento: 72,1 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

De las experiencias 33 a 38, ambas inclusive, se dan los resultados en la tabla VI, que vienen representados en la Fig. 19.

TABLA VI

Caldo CF-II

Tratado con Bromuro de Lauriltrimetilamonio

Milimol/l.	Rdt.°
3,5	67,9
4,0	77,7
4,5	86,1
4,86	92,1
6	91,4
7	92,1

CALDO CF-II TRATADO CON:
Bromuro de Lauril Trimetil Amonio

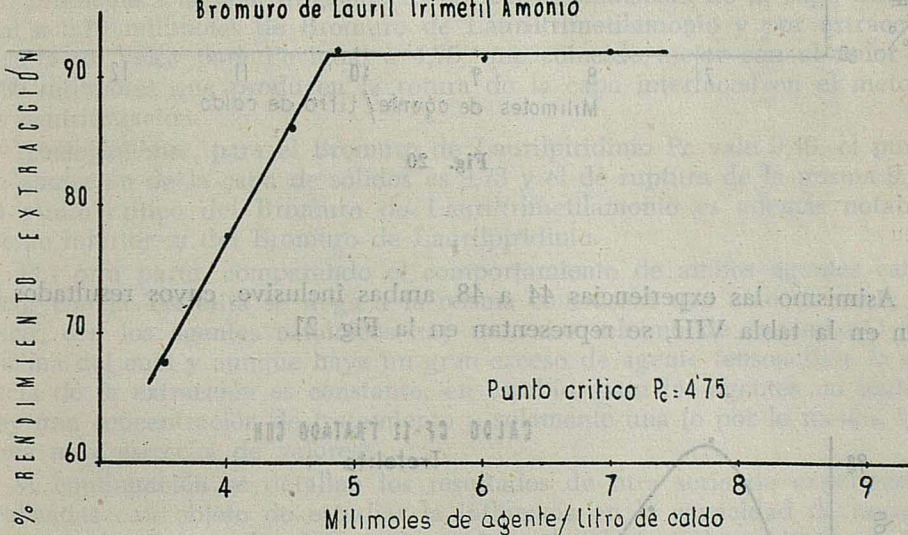


Fig. 19

Los resultados de las experiencias 39 a 43, ambas inclusive, se resumen en la tabla VII y vienen representados en la Fig. 20.

TABLA VII

Caldo CF-II

Tratado con Bromuro de Laurilpiridinio

Milimol/l.	Rdt.°
8,0	75,5
8,81	83,1
9,75	91,4
11	92,9
11,75	92,5

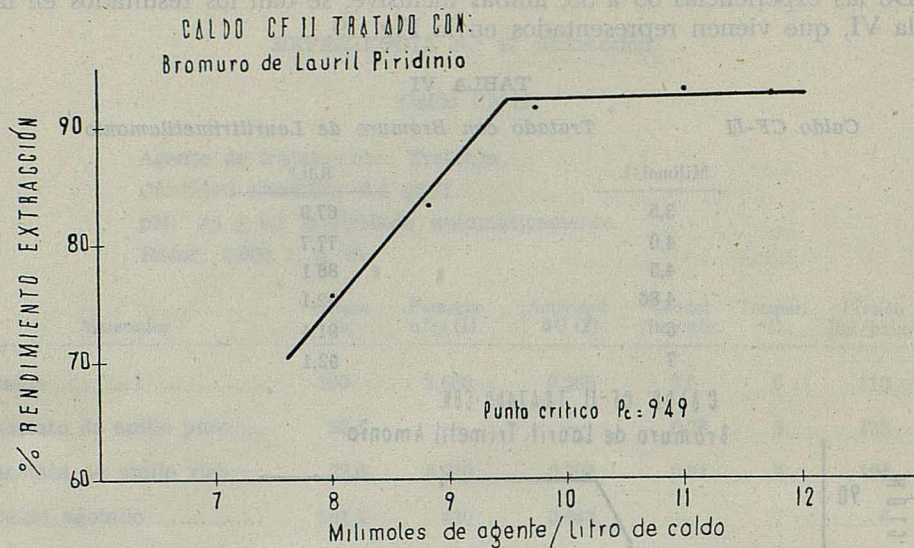


Fig. 20

Asimismo las experiencias 44 a 48, ambas inclusive, cuyos resultados se dan en la tabla VIII, se representan en la Fig. 21.

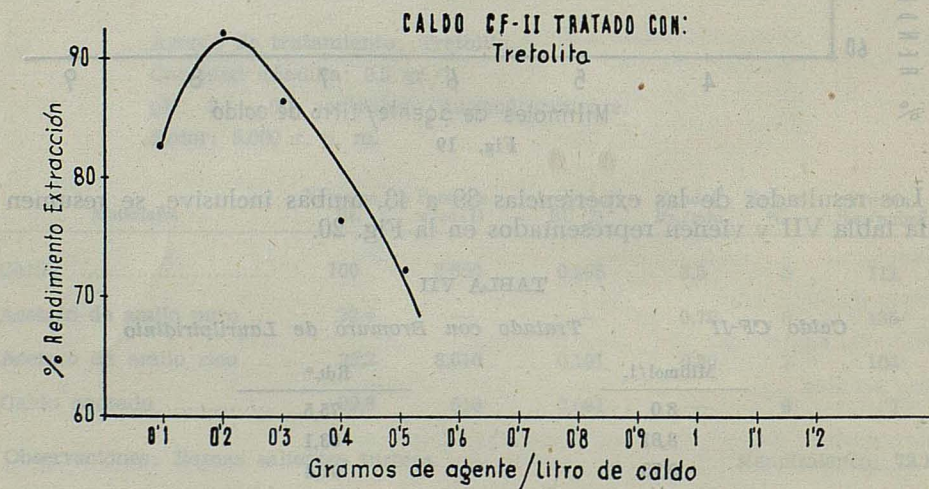


Fig. 21

TABLA VIII

<i>Caldo CF-II</i>	<i>Tratado con Tretolita</i>
grms./l.	Rdt.°
0,1	83,1
0,2	92,1
0,3	86,5
0,4	76,5
0,5	72,1

Se observa de nuevo un paralelismo entre ambas formas de tratamiento del problema. Por centrifugación se obtiene la anulación de la capa interfacial a 5,19 milimoles de Bromuro de Lauriltrimetilamonio y por extracción resulta un valor para Pc igual a 4,75, que coincide mejor con el valor de 4,86 milimoles que producen la rotura de la capa interfacial en el método de centrifugación.

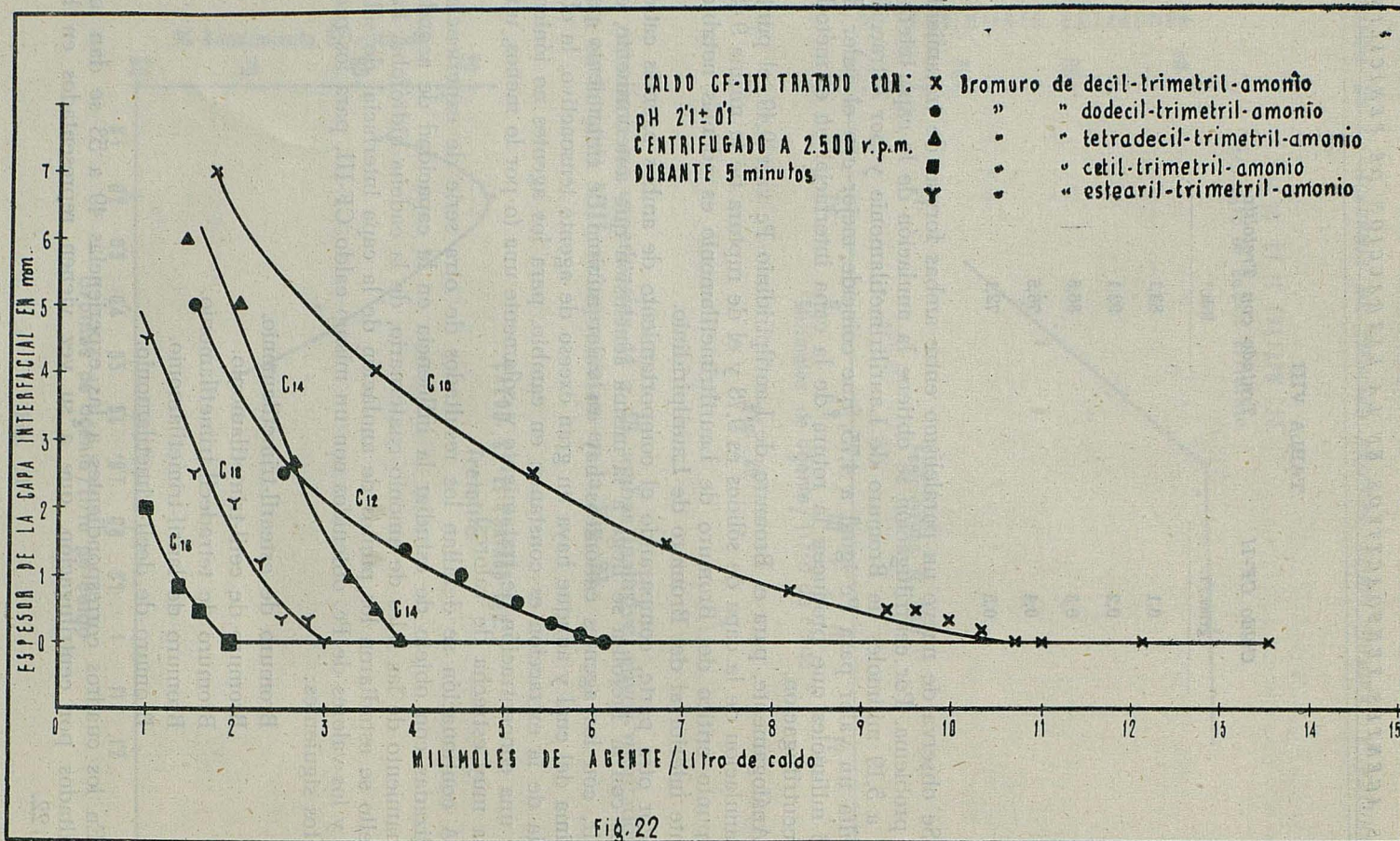
Análogamente, para el Bromuro de Laurilpiridinio Pc vale 9,49, el punto de anulación de la capa de sólidos es 9,73 y el de ruptura de la misma 9,43. El punto crítico del Bromuro de Lauriltrimetilamonio es además notablemente inferior al del Bromuro de Laurilpiridinio.

Por otra parte, comparando el comportamiento de ambos agentes catiónicos con la Tretolita se llega a la misma conclusión que anteriormente, es decir, con los agentes catiónicos hay un valor mínimo de tratamiento por encima del cual y aunque haya un gran exceso de agente tensoactivo, la eficacia de la extracción es constante; en cambio, para los agentes no iónicos hay una concentración de tratamiento y solamente una (o por lo menos, una zona muy estrecha de valores).

A continuación se detallan los resultados de otra serie de experiencias realizadas con objeto de estudiar la influencia en la capacidad de acondicionamiento de las sales de amonio cuaternario, de la cadena hidrófoba. Para ello se estudiaron los puntos de anulación de la capa interfacial de sólidos y los valores de Pc, obtenidos con un mismo caldo CF-III, para los productos siguientes:

- Bromuro de estearil-trimetilamonio.
- Bromuro de cetil-trimetilamonio.
- Bromuro de tetradecil-trimetilamonio.
- Bromuro de lauril-trimetilamonio.
- Bromuro de decil-trimetilamonio.

En los cuadros correspondientes a las experiencias 49 a 53 se dan los resultados por centrifugación, que a su vez vienen representados en la Fig. 22.



LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 49 (centrifugaciones)

Caldo CF-III

Peso molecular: 392,5

Agente de tratamiento: Bromuro de octadeciltrimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,6	1,9	2,3	2,6	2,9	5	10
Milimoles/l. añadidos.	1,02	1,53	2,04	2,29	2,55	2,81	3,06	3,31	4,07	4,84	5,77	6,62	7,39	12,75	25,5
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	4,5	2,5	2	<1,5	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—	—	—	—
						a	b	c	d	d	d		e	e	e

- Aparece rota la capa interfacial.
- Desaparece la capa interfacial.
- Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.
- Aumento de turbidez en la fase acuosa.
- La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 50 (centrifugaciones)

Caldo CF-III

Peso molecular: 364,45

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiltrimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,9	2,2	2,5	5	10
Milimoles/l. añadidos.	1,09	1,37	1,64	1,92	2,19	2,75	3,29	3,84	4,39	5,22	6,04	6,86	13,72	27,50
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	1	>0,5	0,5	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			a	b		c		d	d		e	e	e	

- Aparece rota la capa interfacial.
- Desaparece la capa interfacial.
- Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.
- Aumento de turbidez en la fase acuosa.
- La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 51 (centrifugaciones)

Caldo CF-III

Peso molecular: 336,4

Agente de tratamiento: Bromuro de tetradecil-trimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,4	0,5	0,7	0,9	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,8	2,2	2,5	2,9	5	10
Milimoles/l. añadidos.	1,19	1,48	2,08	2,68	3,27	3,57	3,87	4,16	4,46	5,35	6,54	7,44	8,62	14,85	29,70
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	9	6	5	2,5	>0,5	0,5	0	—	—	—	—	—	—	—	—
						a	b			c	d	d	d	e	e

- a) Aparece rota la capa interfacial.
- b) Desaparece la capa interfacial.
- c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.
- d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.
- e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 52 (centrifugaciones)

Caldo CF-III

Peso molecular: 308,3

Agente de tratamiento: Bromuro de dodecil-trimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./1. añadidos.	0,5	0,8	1,2	1,4	1,6	1,7	1,8	1,9	2	2,2	2,4	2,6	3	3,5	5	10
Milimoles/1, añadidos.	1,62	2,59	3,90	1,54	5,19	5,52	5,84	6,16	6,49	7,14	7,78	8,43	9,74	11,35	16,22	32,44
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	5	2,5	>1	1	>0,5	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—	—	—	—
						a	a	b					c	d	d	e

- a) Aparece rota la capa interfacial.
- b) Desaparece la capa interfacial.
- c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.
- d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.
- e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 53 (centrifugaciones)

Caldo CF-III Peso molecular: 280,3

Agente de tratamiento: Bromuro de decil-trimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,5	1	1,5	1,9	2,3	2,6	2,7	2,8	2,9	3	3,1	3,4	3,8	5	10
Milimoles/l. añadidos.	1,78	3,57	5,35	6,78	8,21	9,27	9,64	9,99	10,35	10,71	11,06	12,13	13,55	17,85	35,70
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	7	4	2,5	1,5	<1	0,5	0,5	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
								a		b			c	e	e

- a) Aparece rota la capa interfacial.
b) Desaparece la capa interfacial.
c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.
d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.
e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

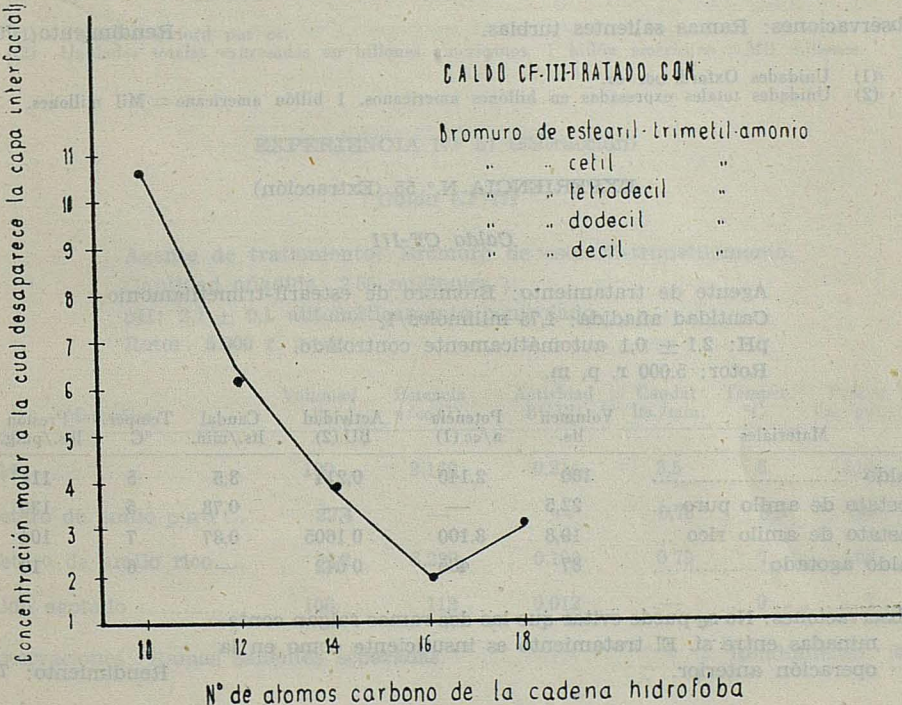


Fig. 23

En la figura 23 se representan los valores de la concentración molar de agente, para los cuales se anula la capa interfacial de sólidos, en el caldo CF-III, en función del número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba. Se observa que la capacidad de acondicionamiento crece con el número de átomos de carbono, siendo máximo para los 16 átomos de carbono y decreciendo después.

EXPERIENCIA N.º 54 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de estearil-trimetilamonio,

Cantidad añadida: 1,25 milimoles/l.

pH: $2,3 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	5	114
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	6	138
Acetato de amilo rico ...	19,1	7.850	0,149	0,88	6	105
Caldo agotado	85	605	0,051	—	8	9

Observaciones: Ramas salientes turbias.

Rendimiento: 70 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 55 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de estearil-trimetilamonio,

Cantidad añadida: 1,75 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	5	114
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	19,8	8.100	0 1605	0,87	7	104
Caldo agotado	87	485	0 042	—	6	10

Observaciones: No se puede evitar que las dos ramas salgan contaminadas entre sí. El tratamiento es insuficiente como en la operación anterior.

Rendimiento: 75 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 56 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de estearil-trimetilamonio,

Cantidad añadida: 2,25 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	5	113
Acetato de amilo puro ...	22,6	—	—	0,78	6	137
Acetato de amilo rico ...	22,1	8.920	0,187	0,83	7	104
Caldo agotado	94,2	230	0,021	—	8,5	9

Observaciones: La rama de acetato de amilo rico presentó una ligera inundación de caldo.

Rendimiento: 87,4 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 57 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de estearil-trimetilamonio,

Cantidad añadida: 2,55 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5,5	135
Acetato de amilo rico ...	24,2	8.230	0,199	0,79	7	103
Caldo agotado	106	113	0,012	—	9	7

Observaciones: Ramas salientes separadas.

Rendimiento: 93 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 58 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de estearil-trimetilamonio,

Cantidad añadida: 3,06 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	6	112
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	24	8.250	0,198	0,78	8	102
Caldo agotado	105,2	133	0,014	—	7,5	10

Observaciones: Ramas salientes perfectamente limpias.

Rendimiento: 92,6 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 59 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de estearil-trimetilamonio,

Cantidad añadida: 4,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	6	111
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	4	136
Acetato de amilo rico ...	24,1	8.160	0,197	0,77	6,5	102
Caldo agotado	106	105	0,011	—	7	9

Observaciones: Las ramas salientes perfectamente separadas.

Rendimiento: 92,1 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 60 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de estearil-trimetilamonio,

Cantidad añadida: 6 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	5	110
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	134
Acetato de amilo rico ...	23,9	8.350	0,1995	0,79	6	103
Caldo agotado	105,6	104	0,011	—	6,5	6

Observaciones: Las ramas salientes perfectamente separadas durante toda la extracción.

Rendimiento: 93,2 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 61 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de cetil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 1 milimol/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	6	112
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	4	138
Acetato de amilo rico ...	18,2	7.810	0,142	0,89	6	105
Caldo agotado	83	640	0,053	—	6	6

Observaciones: Ambas ramas contaminadas a pesar del aumento de contrapresión.

Rendimiento: 66,5 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 62 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de cetil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 1,2 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	22	7.880	0,1735	0,82	7	104
Caldo agotado	98	296	0,029	—	7	6

Observaciones: La rama saliente de acetato de amilo rico sale contaminada con caldo, y la de éste con acetato de amilo, Rendimiento: 81 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 63 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de cetil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 1,37 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	5	112
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	21,2	8.440	0,179	0,80	7	104
Caldo agotado	100	300	0,030	—	7	8

Observaciones: Se aclara la salida de acetato de amilo con el aumento de contrapresión pero sale acetato de amilo por la línea de caldo agotado contaminando éste. Rendimiento: 83,5 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 64 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de cetil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 1,64 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	134
Acetato de amilo rico ...	23,8	8.450	0,201	0,79	6	103
Caldo agotado	104,9	90	0,009	—	7	7

Observaciones: Las ramas salen totalmente separadas. Rendimiento: 94 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 65 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de cetil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 1,92 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	5	110
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	24,1	8.210	0 198	0,78	7	102
Caldo agotado	105,1	95	0 010	—	6	8

Observaciones: Ramas salientes limpias. Rendimiento: 92,5 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 66 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de cetil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 3,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	6	111
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	136
Acetato de amilo rico ...	23,7	8.400	0,199	0,79	6	103
Caldo agotado	104,6	115	0,012	—	8	8

Observaciones: Ramas salientes limpias.

Rendimiento: 93 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 67 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de tetradecil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 3 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	5,5	112
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	138
Acetato de amilo rico ...	20,6	7.380	0,152	0,85	6	105
Caldo agotado	91,3	470	0,043	—	6	7

Observaciones: Las dos ramas salientes completamente turbias.

Rendimiento: 71 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 68 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de tetradecil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 3,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	6	114
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	137
Acetato de amilo rico ...	21,8	8.050	0,1755	0,81	7	105
Caldo agotado	98,2	280	0,026	—	8	9

Observaciones: Enturbiamiento inevitable a pesar del aumento de la contrapresión

Rendimiento: 82 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 69 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de tetradecil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 3,6 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	5	114
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	137
Acetato de amilo rico ...	23,2	8.150	0,189	0,79	7	105
Caldo agotado	103,6	175	0,018	—	6	9

Observaciones: Un ligero enturbiamiento de la salida de acetato de amilo rico se corrigió con un ligero aumento de sobre-presión, que a su vez contaminó a veces la salida del caldo agotado.

Rendimiento: 88,5 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 70 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de tetradecil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 3,87 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	6	108
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	134
Acetato de amilo rico ...	23,8	8.570	0,202	0,77	6	102
Caldo agotado	105	135	0 014	—	7	6

Observaciones: Ramas salientes limpias.

Rendimiento: 94,5 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 71 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de tetradecil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 4,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	5	109
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	23,7	8.350	0,198	0,77	7	103
Caldo agotado	104,5	115	0,012	—	7	6

Observaciones: Ramas salientes limpias.

Rendimiento: 92,5 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 72 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de tetradecil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 6 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.140	0,214	3,5	6	111
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	24	8.400	0,199	0,78	8	102
Caldo agotado	105,7	85	0,009	—	6	9

Observaciones: Ramas salientes limpias.

Rendimiento: 93 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 73 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de dodecil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 4,25 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.020	0,202	3,5	6	112
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	6	138
Acetato de amilo rico ...	20,3	6.600	0,134	0,86	8	105
Caldo agotado	91	575	0,052	—	9	7

Observaciones: Ramas salientes turbias.

Rendimiento: 66,3 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 74 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de dodecil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 4,8 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.020	0,202	3,5	5	113
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	6	138
Acetato de amilo rico ...	21,6	7.040	0,152	0,81	6	105
Caldo agotado	98,2	420	0,041	—	8	8

Observaciones: Ramas salientes turbias.

Rendimiento: 75,2 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 75 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de dodecil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 5,2 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.020	0,202	3,5	5	112
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	137
Acetato de amilo rico ...	22,3	7.880	0,176	0,79	7	104
Caldo agotado	103,5	155	0,016	—	7	8

Observaciones: Ramas salientes limpias, ligero exceso de acetato de amilo en el caldo agotado.

Rendimiento: 87 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 76 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de dodecil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 5,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.020	0,202	3,5	6	109
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	134
Acetato de amilo rico ...	24,1	7.670	0,185	0,78	6	102
Caldo agotado	104,8	125	0,013	—	9	9

Observaciones: La potencia del caldo ha descendido ligeramente por el tiempo de conservación del mismo y a pesar de mantenerlo a baja temperatura.

Rendimiento: 91,6 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 77 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de dodecil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 6 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.020	0,202	3,5	5	110
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ...	23,8	7.850	0,187	0,77	7	102
Caldo agotado	106	85	0,009	—	6	8

Observaciones: Ramas salientes limpias.

Rendimiento: 92,7 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 78 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de dodecil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 8 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.020	0,202	3,5	5	109
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	6	135
Acetato de amilo rico ...	24,1	7.710	0,186	0,78	6	103
Caldo agotado	105,4	115	0,012	—	6	6

Observaciones: Ramas salientes limpias.

Rendimiento: 92,1 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 79 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de decil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 8,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.020	0,202	3,5	5	114
Acetato de amilo puro ...	22,4	—	—	0,78	5,5	138
Acetato de amilo rico ...	20,9	6.960	0,145	0,83	7	105
Caldo agotado	96,3	400	0,038	—	7	8

Observaciones: Ramas salientes turbias.

Rendimiento: 72,0 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 80 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de decil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 9 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.020	0,202	3,5	5	113
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	6	136
Acetato de amilo rico ...	21,7	7.100	0,154	0,81	8	105
Caldo agotado	98	310	0,030	—	6	8

Observaciones: Ramas salientes turbias.

Rendimiento: 76,1 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 81 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de decil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 9,5 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2.020	0 202	3,5	5	112
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	6	135
Acetato de amilo rico ...	22,3	7.890	0,176	0,79	6	104
Caldo agotado	100,2	110	0,011	—	8	8

Observaciones: Ramas salientes limpias, con ligero exceso de acetato de amilo en caldo agotado.

Rendimiento: 87,2 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 82 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de decil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 10 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2,020	0,202	3,5	6	110
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	134
Acetato de amilo rico ...	23,9	7,770	0,186	0,77	6	102
Caldo agotado	105,3	95	0,010	—	6	8

Observaciones: Ramas salientes limpias.

Rendimiento: 92,2 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

EXPERIENCIA N.º 83 (Extracción)

Caldo CF-III

Agente de tratamiento: Bromuro de decil-trimetilamonio.

Cantidad añadida: 10,75 milimoles/l.

pH: $2,1 \pm 0,1$ automáticamente controlado.

Rotor: 5.000 r. p. m.

Materiales	Volumen lts.	Potencia u/cc (1)	Actividad BU (2)	Caudal lts./min.	Temper. °C	Presión lbs./pulg. ²
Caldo	100	2,020	0,202	3,5	5	109
Acetato de amilo puro ...	22,5	—	—	0,78	5	135
Acetato de amilo rico ..	23,7	7,970	0,189	0,78	6	102
Caldo agotado	104,9	87	0,009	—	7	7

Observaciones: Ramas salientes limpias.

Rendimiento: 93,6 %

(1) Unidades Oxford por cc.

(2) Unidades totales expresadas en billones americanos. 1 billón americano = Mil millones.

En la tabla IX y Fig. 24 se resumen los resultados de las experiencias 54 a 60.

TABLA IX

Caldo CF-III

Tratado con Bromuro de estearil-trimetilamonio.

Milimol/l.	Rdt.°
1,25	70,50
1,75	75,0
2,25	87,4
2,55	93,0
3,06	92,6
4,5	92,1
6	93,2

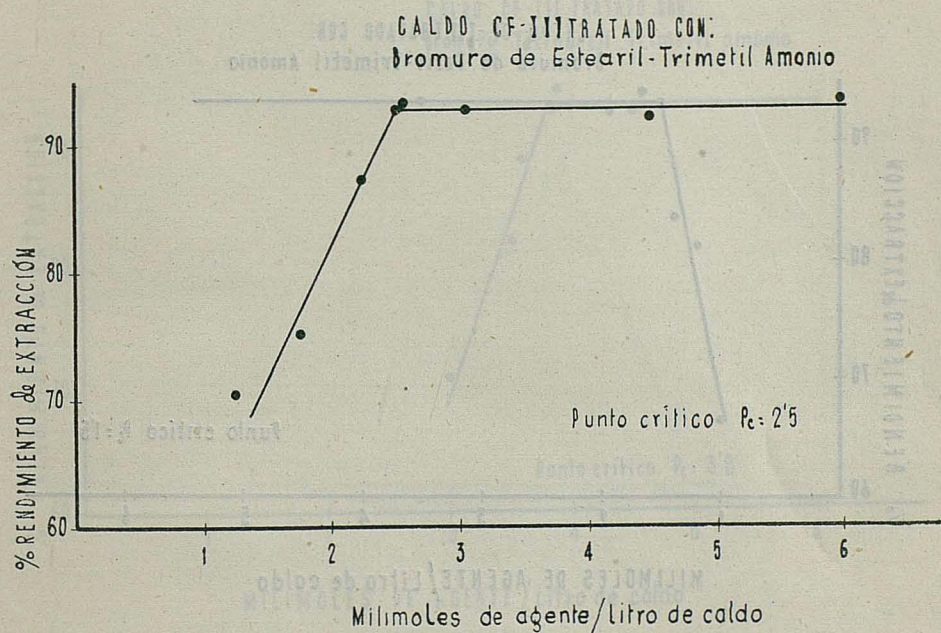


Fig. 24

Las experiencias 61 a 66 vienen representadas en la Fig. 25 de acuerdo con la tabla X.

TABLA X

Caldo CF-III.

Tratado con Bromuro de cetil-trimetilamonio.

Milimol/l.	Rdt.°
1,00	66,5
1,20	81
1,37	83,5
1,64	94
1,92	92,5
3,5	93

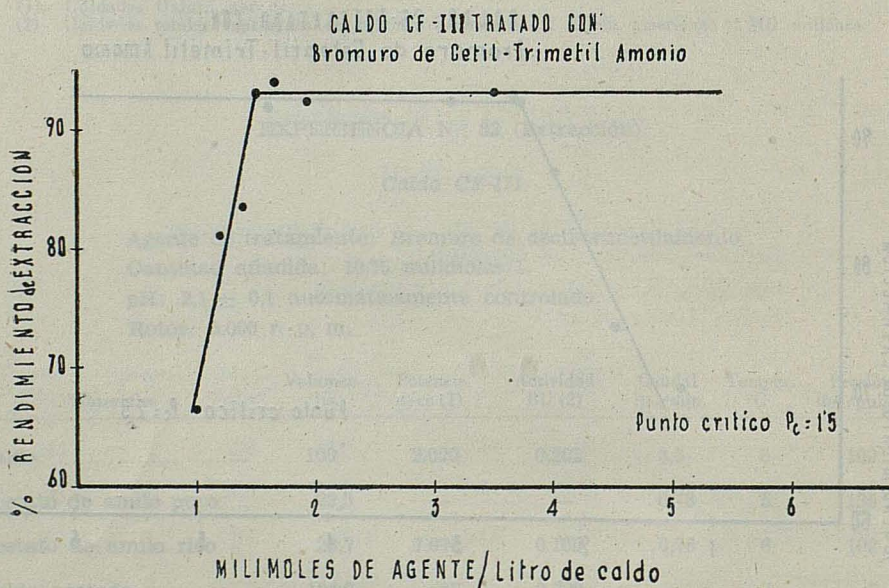


Fig. 25

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

La Fig. 26 representa los valores de la tabla XI, que corresponden a las experiencias 67 a 72.

TABLA XI

Caldo CF-III. Tratado con Bromuro de tetradecil-trimetilamonio.

Milimol/l.	Rdt.°
3,0	71
3,5	82,0
3,6	88,5
3'87	94,5
4,5	92,5
6,00	93

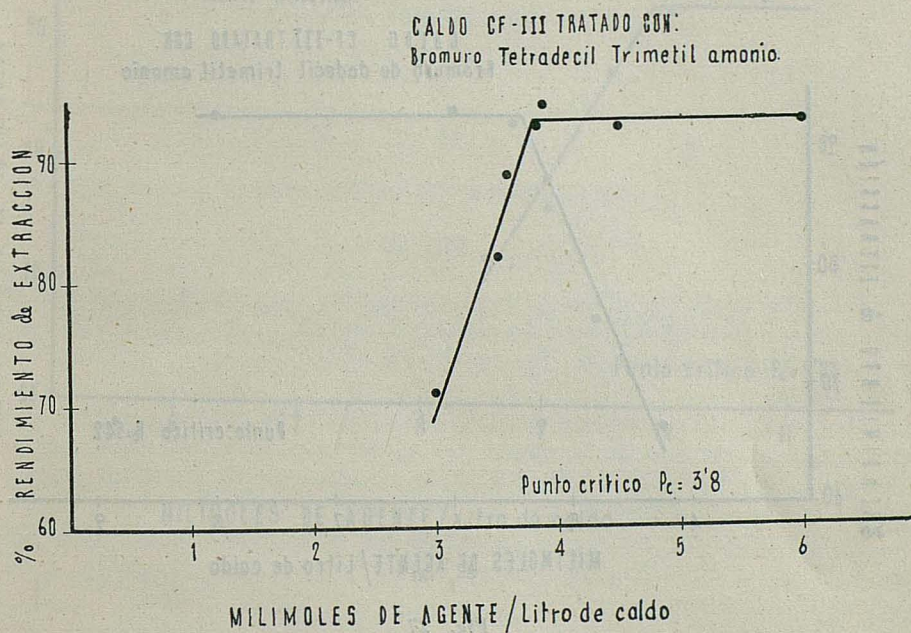


Fig. 26

Las experiencias 73 a 78 se representan en la Fig. 27 y en la tabla XII.

TABLA XII

Caldo CF-III. Tratado con Bromuro de dodecil-trimetilamonio.

Milimol/l.	Rdt.º
4.25	66,3
4,8	75,2
5,2	87
5,5	91,6
6	92,7
8	92,1

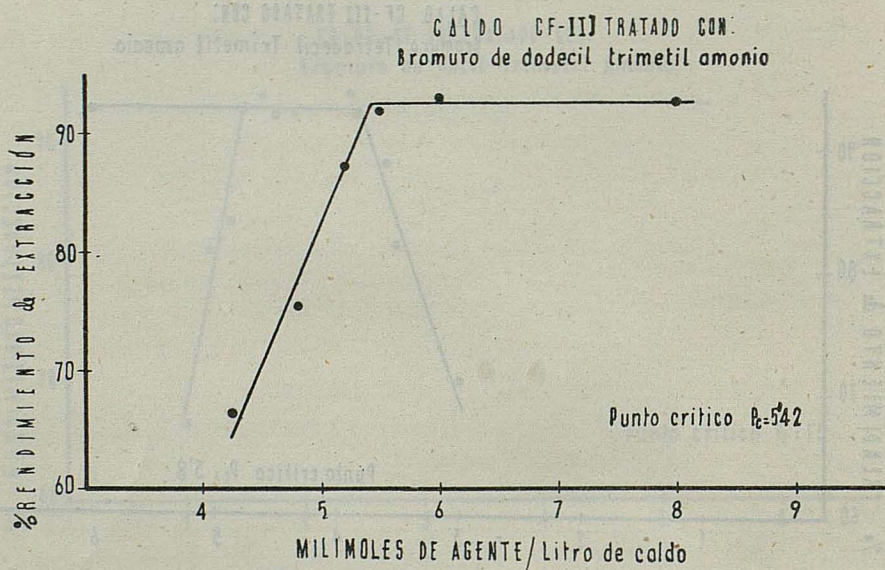


Fig. 27

En la Fig. 28 y en la tabla XIII se da el resumen de las experiencias 79 a 83.

TABLA XIII

Caldo CF-III. Tratado con Bromuro de decil-trimetilamonio.

Milimol/l.	Rdt.°
8,5	72,0
9	76,1
9,5	87,2
10	92,2
10,75	93,6

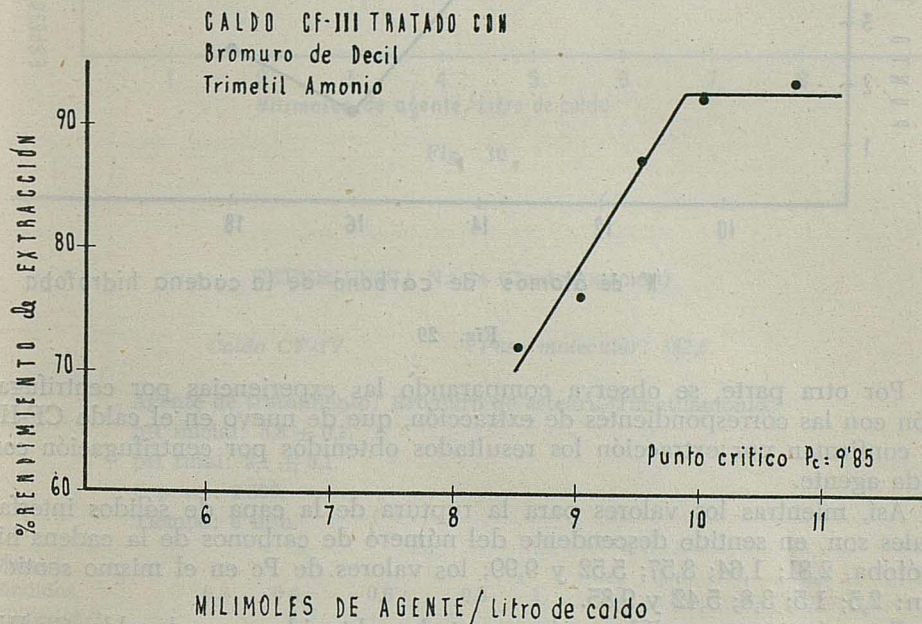


Fig. 28

En la Fig. 29 se representan los valores de P_c , en el caldo CF-III, en función del número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba. Comparando la Fig. 29 con la 23 se observa un paralelismo completo en los resultados por

uno y otro método. Se confirma el aumento en la capacidad de acondicionamiento al aumentar el número de átomos de carbono en la cadena lipófila, con un máximo en esta capacidad para los 16 átomos de carbono.

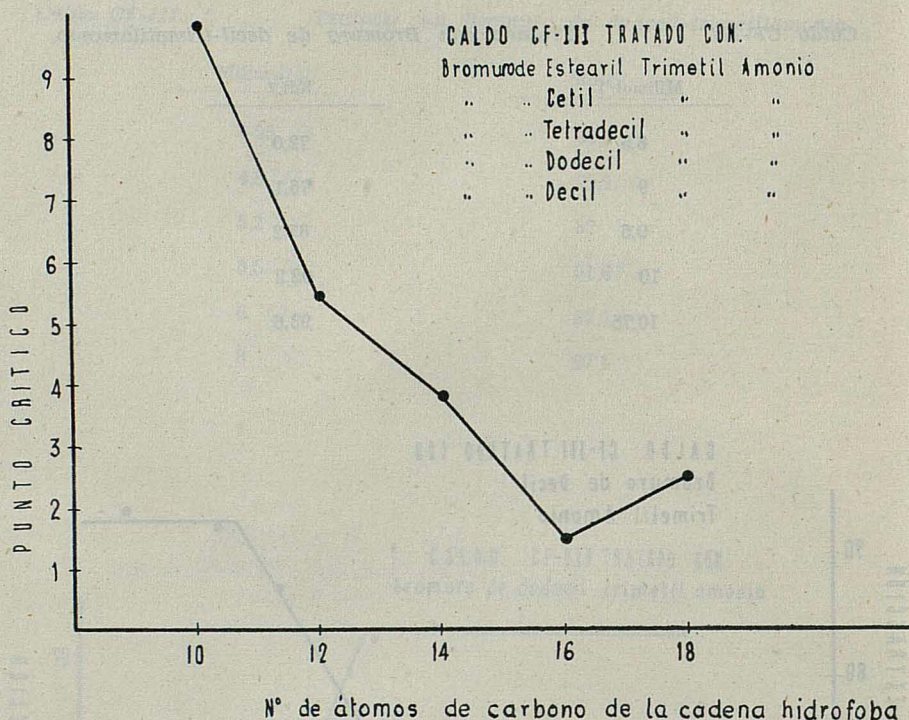


Fig. 29

Por otra parte, se observa comparando las experiencias por centrifugación con las correspondientes de extracción, que de nuevo en el caldo CF-III se confirman por extracción los resultados obtenidos por centrifugación con cada agente.

Así, mientras los valores para la ruptura de la capa de sólidos interfaciales son, en sentido descendente del número de carbonos de la cadena hidrófoba, 2,81; 1,64; 3,57; 5,52 y 9,99; los valores de P_c en el mismo sentido son: 2,5; 1,5; 3,8; 5,42 y 9,85.

Para dar mayor solidez a los resultados obtenidos con el caldo CF-III, se repiten las experiencias, por ambos métodos, con otro caldo, CF-IV y con la misma serie:

Bromuro de estearil-trimetilamonio.

" de cetil-trimetilamonio.

" de tetradecil-trimetilamonio.

" de lauril-trimetilamonio.

Los cuadros de las experiencias 84 a 87 recogen los resultados por centrifugación, que a su vez, vienen representados gráficamente en la Fig. 30.

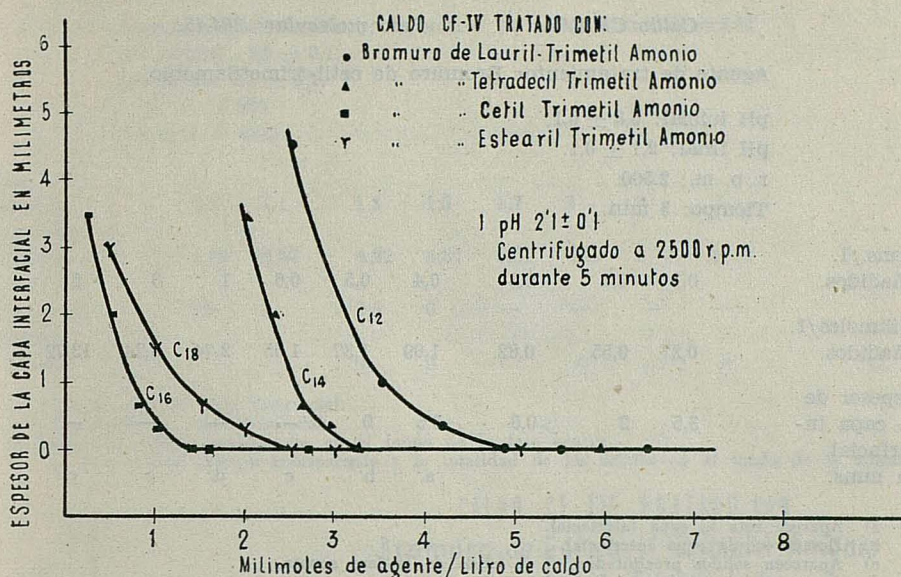


Fig. 30

EXPERIENCIA N.º 84 (Centrifugación)

Caldo CF-IV.

Peso molecular: 392,5.

Agente de tratamiento: Bromuro de estearil-trimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$,pH final: $2,1 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	2	5
Milimoles/l. añadidos.	0,51	1,02	1,53	2,04	2,55	3,06	5,1	12,74
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	3	1,5	>0,5	<0,5	0	—	—	—
				a	b	d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 85 (Centrifugación)

Caldo CF-IV.

Peso molecular: 364,45.

Agente de tratamiento: Bromuro de cetil-trimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$,pH final: $2,1 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	1	3	5
Milimoles/l. añadidos.	0,27	0,55	0,82	1,09	1,37	1,65	2,74	8,24	13,72
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	3,5	2	>0,5	<0,5	0	—	—	—	—
				a	b	c	d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 86 (Centrifugación)

Caldo CF-IV.

Peso molecular: 336,4.

Agente de tratamiento: Bromuro de tetradecil-trimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$,pH final: $2,1 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	2	3	5
Milimoles/l. añadidos.	2,08	2,38	2,68	2,97	3,27	3,57	5,95	8,92	14,86
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	3,5	2	>0,5	<0,5	0	—	—	—	—
				a	b		d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 87 (Centrifugación)

Caldo CF-IV.

Peso molecular: 308,34.

Agente de tratamiento: Bromuro de lauril-trimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$,

pH final: $2,1 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,8	1,1	1,3	1,5	1,7	2	3	5
Milimoles/l. añadidos.	2,59	3,57	4,22	4,87	5,51	6,49	9,74	16,22
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	45	1	<0,5	0	—	—	—	—
			a	b		c	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

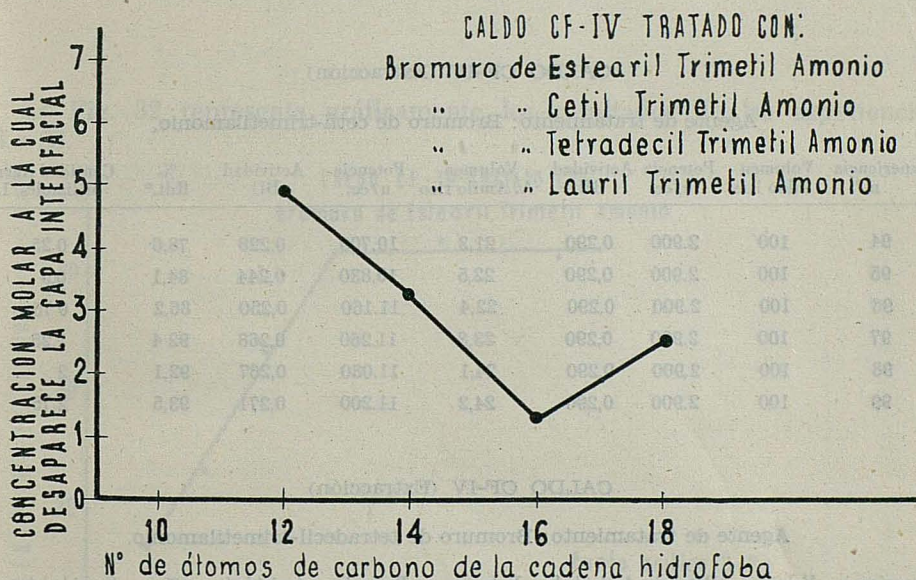


Fig. 31

La Fig. 31 representa los valores para los cuales se anula la capa interfacial con cada agente, en el caldo CF-IV, en función del número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba. Se observa que, como ocurría con el caldo CF-III, también en este caso la capacidad de acondicionamiento aumenta con el número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba, teniendo un valor máximo para los 16 átomos de carbono.

Las experiencias de extracción correspondientes al caldo CF-IV se recopilan en los cuadros siguientes. Corresponde cada cuadro a un agente de tratamiento en las distintas concentraciones del mismo empleadas. En lo sucesivo se dispondrán de esta forma resumida las experiencias de extracción, para evitar el dar demasiada extensión a la memoria.

CALDO CF-IV (Extracción)

Agente de tratamiento: Bromuro de estearil-trimetilamonio.

Experiencia n.º	Volumen caldo ltrs.	Potencia u/cc.	Actividad BU	Volumen A. Amilo rico	Potencia u/cc.	Actividad BU	% Rdt.º	Cantidad Agente Milimoles/l.
88	100	2.900	0,290	20,2	9.660	0,195	67,2	0,5
89	100	2.900	0,290	21,6	9.860	0,213	73,5	1
90	100	2.900	0,290	22,3	10.900	0,243	83,8	1,5
91	100	2.900	0,290	24,2	11.070	0,268	92,4	2,1
92	100	2.900	0,290	24,1	11.200	0,270	93,1	3
93	100	2.900	0,290	23,9	11.120	0,266	91,7	4

CALDO CF-IV (Extracción)

Agente de tratamiento: Bromuro de cetil-trimetilamonio.

Experiencia n.º	Volumen caldo ltrs.	Potencia u/cc.	Actividad BU	Volumen A. Amilo rico	Potencia u/cc.	Actividad BU	% Rdt.º	Cantidad Agente Milimoles/l.
94	100	2.900	0,290	21,3	10.700	0,228	78,6	0,25
95	100	2.900	0,290	22,5	10.830	0,244	84,1	0,5
96	100	2.900	0,290	22,4	11.160	0,250	86,2	0,75
97	100	2.900	0,290	23,8	11.260	0,268	92,4	1,25
98	100	2.900	0,290	24,1	11.080	0,267	92,1	2
99	100	2.900	0,290	24,2	11.200	0,271	93,5	2,75

CALDO CF-IV (Extracción)

Agente de tratamiento: Bromuro de tetradecil-trimetilamonio.

Experiencia n.º	Volumen caldo ltrs.	Potencia u/cc.	Actividad BU	Volumen A. Amilo rico	Potencia u/cc.	Actividad BU	% Rdt.º	Cantidad Agente Milimoles/l.
100	100	2.860	0,286	21,6	10.410	0,225	78,6	1,5
101	100	2.860	0,286	22,4	10.800	0,242	84,6	2
102	100	2.860	0,286	23,2	10.870	0,252	88,1	2,5
103	100	2.860	0,286	24,1	11.080	0,267	93,4	3
104	100	2.860	0,286	23,9	11.000	0,263	92	3,5
105	100	2.860	0,286	24,4	10.900	0,266	93	4

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

CALDO CF-IV (Extracción)

Agente de tratamiento: Bromuro de lauril-trimetilamonio.

Experiencia n.º	Volumen caldo ltrs.	Potencia u/cc.	Actividad BU	Volumen A. Amilo rico	Potencia u/cc.	Actividad BU	% Rdt.º	Cantidad Agente Milimoles/l.
106	100	2,860	0,286	22,0	10.040	0,221	77,3	3
107	100	2,860	0,286	22,5	10.260	0,231	81,5	3,25
108	100	2,860	0,286	23,4	10.590	0,248	86,6	3,75
109	100	2,860	0,286	24,2	10.900	0,264	92,4	4,5
110	100	2,860	0,286	23,6	11.130	0,263	92	5
111	100	2,860	0,286	23,8	11.000	0,262	91,6	6

La Fig. 32 representa gráficamente los resultados de las experiencias 88 a 93.

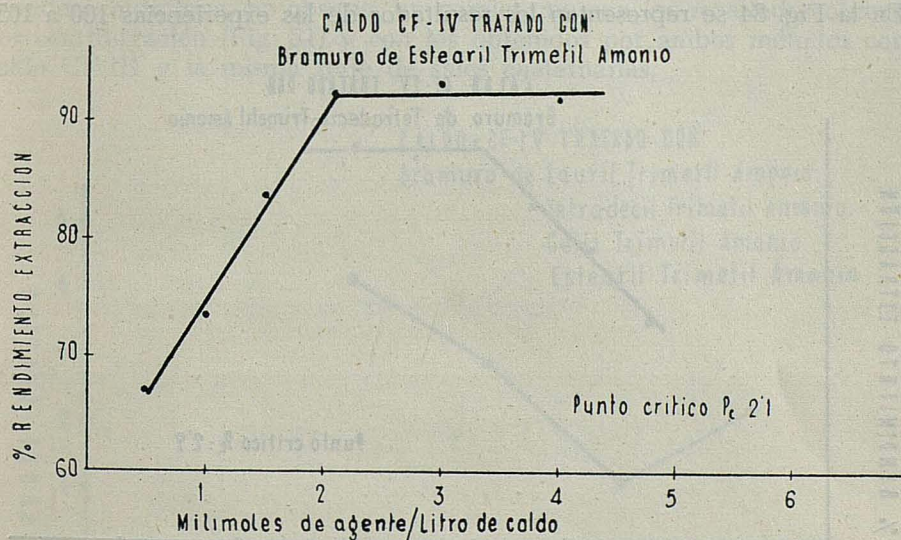


Fig. 32

Las experiencias 94 a 99 tienen su representación gráfica en la Fig. 33.

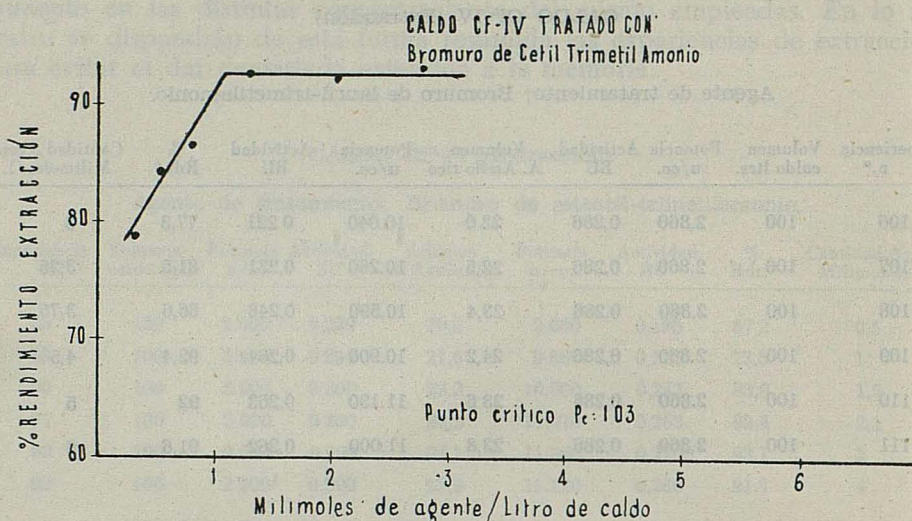


Fig. 33

En la Fig. 34 se representan los resultados de las experiencias 100 a 105.

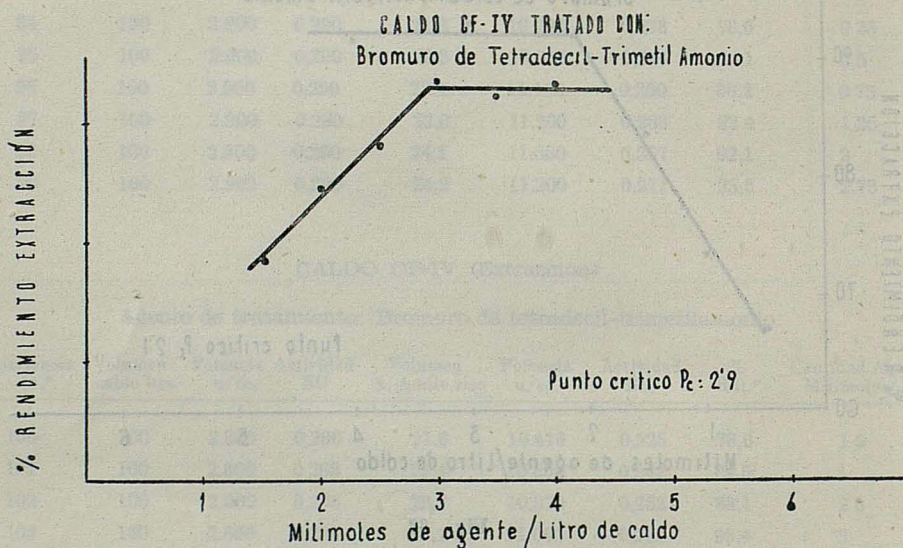


Fig. 34

Los resultados de las experiencias 106 a 111 se representan en la Fig. 35.

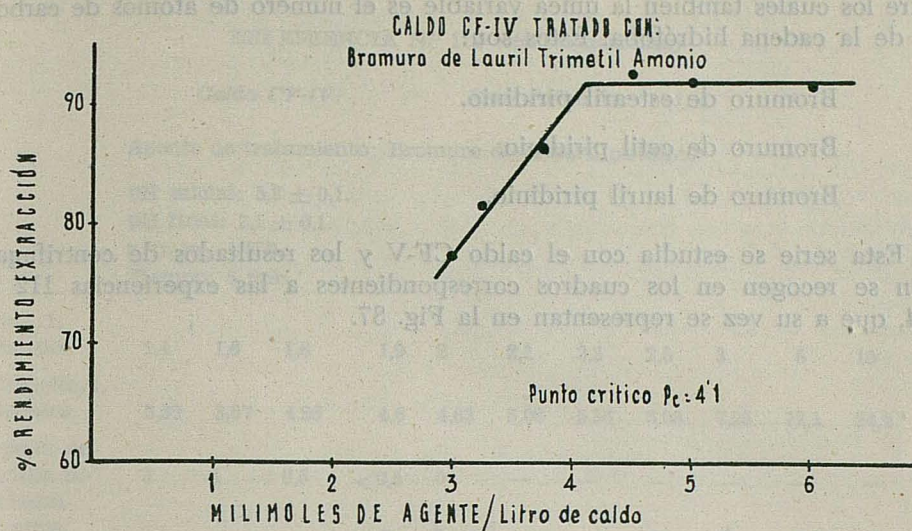


Fig. 35

La Fig. 36 representa los valores de P_c de los agentes de la serie estudiada con el caldo CF-IV, en función del número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba. Se observa un paralelismo con los resultados obtenidos por centrifugación (Fig. 31) y con los obtenidos por ambos métodos con el caldo CF-III y la misma serie de sales cuaternarias.

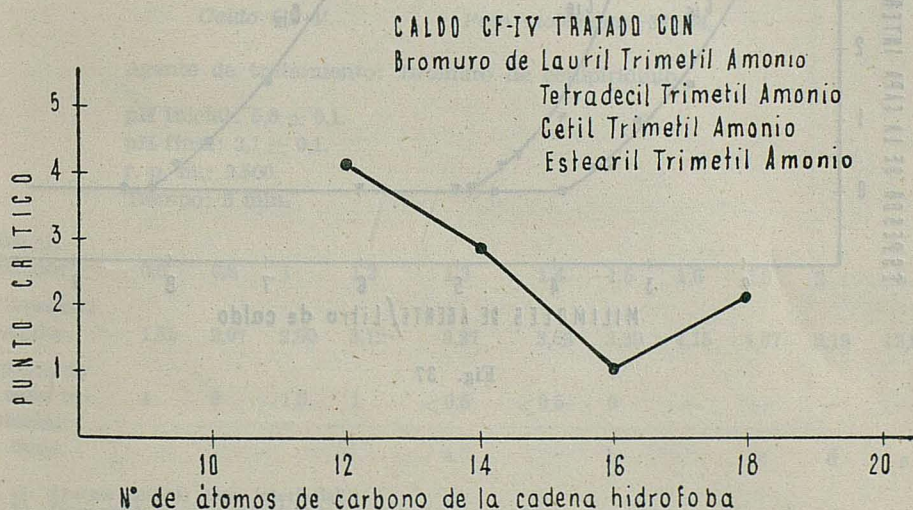


Fig. 36

Se estudia a continuación otra serie de derivados de amonio cuaternario entre los cuales también la única variable es el número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba. Estos son:

Bromuro de estearil piridinio.

Bromuro de cetil piridinio.

Bromuro de lauril piridinio.

Esta serie se estudia con el caldo CF-V y los resultados de centrifugación se recogen en los cuadros correspondientes a las experiencias 112 a 114, que a su vez se representan en la Fig. 37.

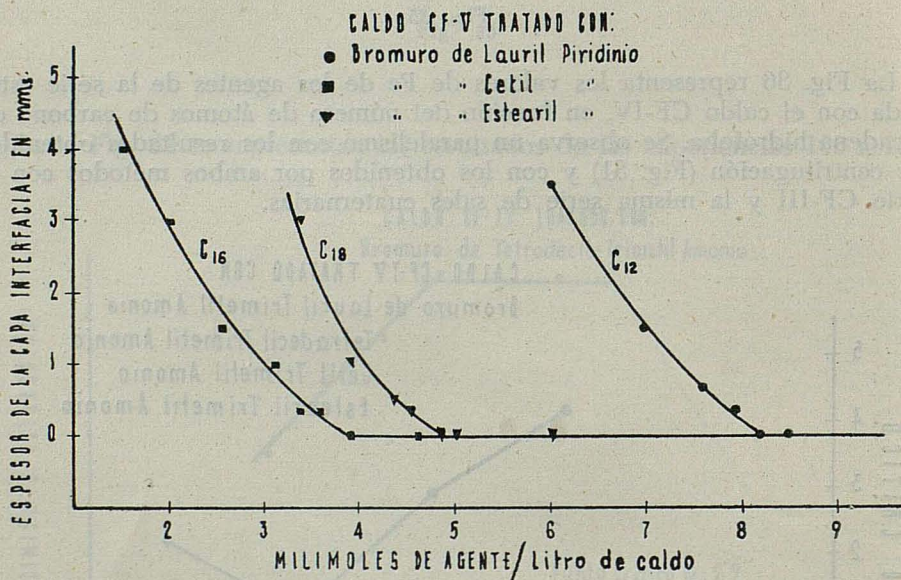


Fig. 37

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 112 (centrifugaciones)

Caldo CF-IV.

Peso molecular: 413,49.

Agente de tratamiento: Bromuro de estearil piridinio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos	1,4	1,6	1,8	1,9	2	2,1	2,3	2,5	3	5	10
Milimoles/l. añadidos.	3,39	3,87	4,36	4,6	4,83	5,08	5,56	6,05	7,25	12,1	24,2
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	3	1	0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—	—
				a	b			c	d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 113 (centrifugaciones)

Caldo CF-V.

Peso molecular: 385,44.

Agente de tratamiento: Bromuro de cetilpiridinio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,6	0,8	1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,8	2	5
Milimoles/l. añadidos.	1,55	2,07	2,60	3,12	3,37	3,63	3,89	4,15	4,67	5,19	12,96
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	4	3	1,5	1	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—
					a		b		c	d	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 114 (centrifugaciones)

Caldo CF-V.

Peso molecular: 329,34.

Agente de tratamiento: Bromuro de lauril-piridinio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.pH final: $2,1 \pm 0,1$.

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	2	2,3	2,5	2,6	2,7	2,8	3	5	10
Milimoles/l. añadidos.	6,07	6,99	7,59	7,90	8,21	8,50	9,11	15,19	30,38
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	3,5	1,5	> 0,5	< 0,5	0	—	—	—	—
				a	b		d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

CALDO CF-V TRATADO CON:
Bromuro de Lauril Piridinio

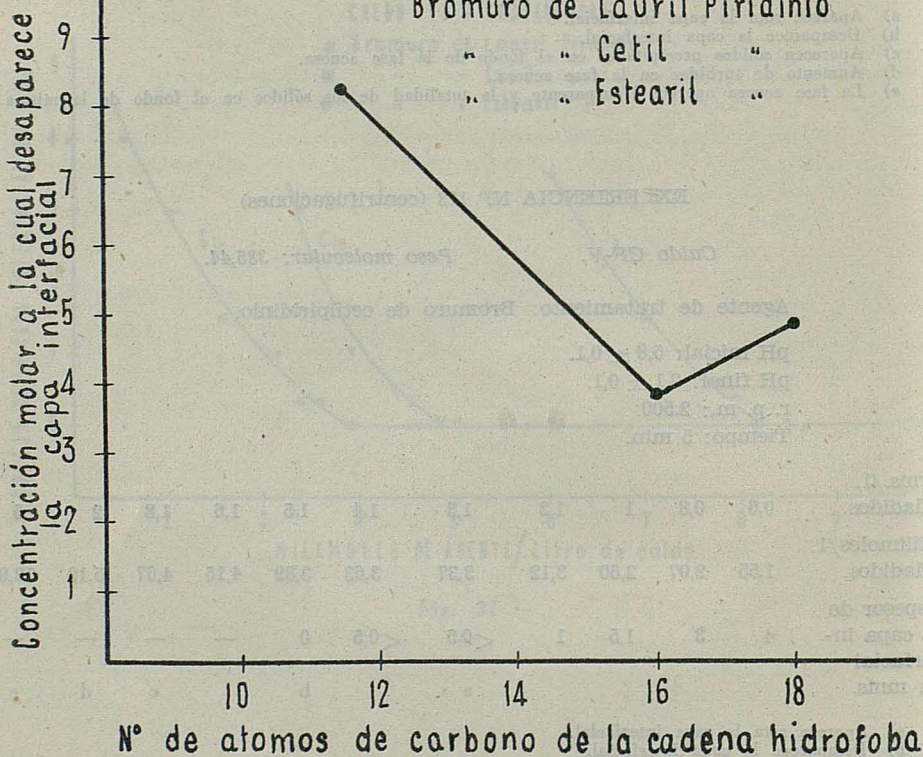


Fig. 38

En la fig. 38 se representan los valores de las concentraciones de agente, para las cuales se anula el espesor interfacial en función del número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba. Se observa un máximo en la capacidad de acondicionamiento para el Bromuro de cetilpiridinio, en concordancia con los resultados obtenidos con la serie anterior y los caldos CF-III y CF-IV.

En los cuadros de las páginas siguientes se dan los resultados obtenidos por extracción con la misma serie y caldo CF-V. En ellos se agrupan las experiencias 115 a 119; 120 a 124 y 125 a 129, correspondientes al Bromuro de estearilpiridinio, Bromuro de cetilpiridinio y Bromuro de laurilpiridinio, respectivamente.

CALDO CF-V (Extracción)

Agente de tratamiento: Bromuro de estearilpiridinio.

Experiencia n.º	Volumen caldo ltrs.	Potencia u/cc.	Actividad BU	Volumen A. Amilo rico	Potencia u/cc.	Actividad BU	% Rdt.º	Cantidad Agente Milimoles/L.
115	100	2.750	0.275	22,4	9.610	0,215	78,1	3
116	100	2.750	0,275	23,0	10.000	0,230	83,6	3,5
117	100	2.750	0,275	23,4	10.510	0,246	89,5	4,25
118	100	2.750	0,275	23,6	10.800	0,255	92,7	4,6
119	100	2.750	0,275	23,6	10.760	0,254	92,4	5,75

CALDO CF-V (Extracción)

Agente de tratamiento: Bromuro de cetilpiridinio.

Experiencia n.º	Volumen caldo ltrs.	Potencia u/cc.	Actividad BU	Volumen A. Amilo rico	Potencia u/cc.	Actividad BU	% Rdt.º	Cantidad Agente Milimoles/L.
120	100	2.750	0,275	22,2	9.510	0,211	76,7	2
121	100	2.750	0,275	22,8	9.920	0,226	82,2	2,5
122	100	2.750	0,275	23,4	10.390	0,243	88,4	3
123	100	2.750	0,275	23,9	10.700	0,256	93,1	3,4
124	100	2.750	0,275	23,6	10.760	0,254	92,4	4,5

CALDO CF-V (Extracción)

Agente de tratamiento: Bromuro de laurilpiridinio.

Experiencia n.º	Volumen caldo ltrs.	Potencia u/cc.	Actividad BU	Volumen A. Amilo rico	Potencia u/cc.	Actividad BU	% Rdt.º	Cantidad Agente Milimoles/l.
125	100	2.750	0,275	22,4	10.180	0.224	81,5	6,5
126	100	2.750	0.275	22,8	10.430	0.238	86,6	7
127	100	2.750	0,275	23,4	10.590	0.248	90,2	7,5
128	100	2.750	0,275	23,8	10.670	0.254	92,4	8
129	100	2.750	0,275	23,6	10.850	0.256	93,1	9

La Fig. 39 recoge gráficamente los resultados de las experiencias 115 a 119.

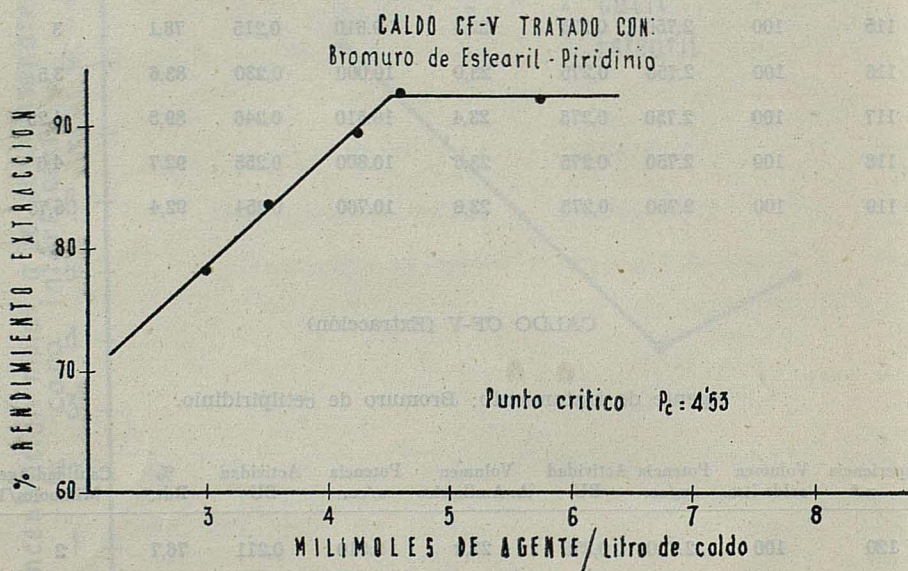


Fig. 39

Los resultados de las experiencias 120 a 124 se representan en la Fig. 40.

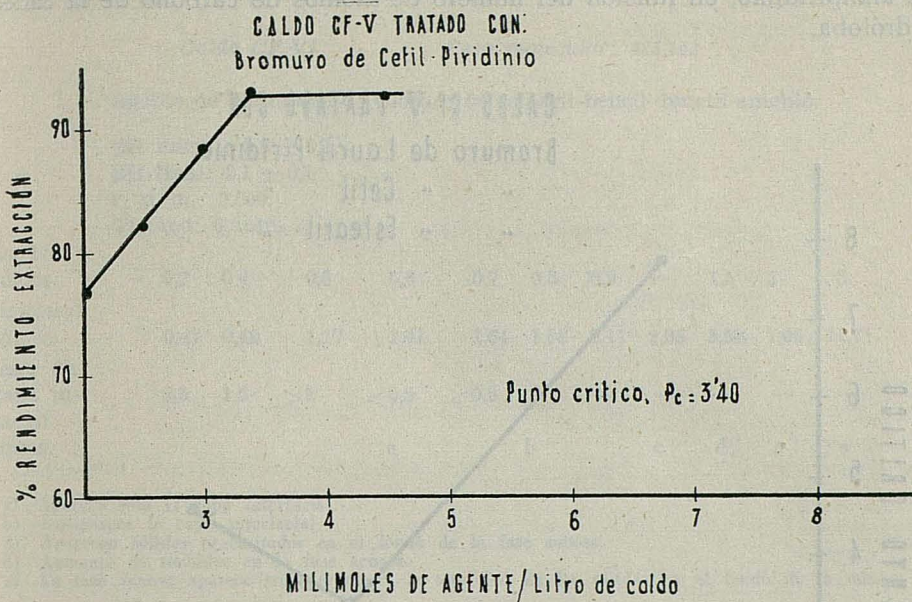


Fig. 40

En la Fig. 41 se representan los resultados de las experiencias 125 a 129.

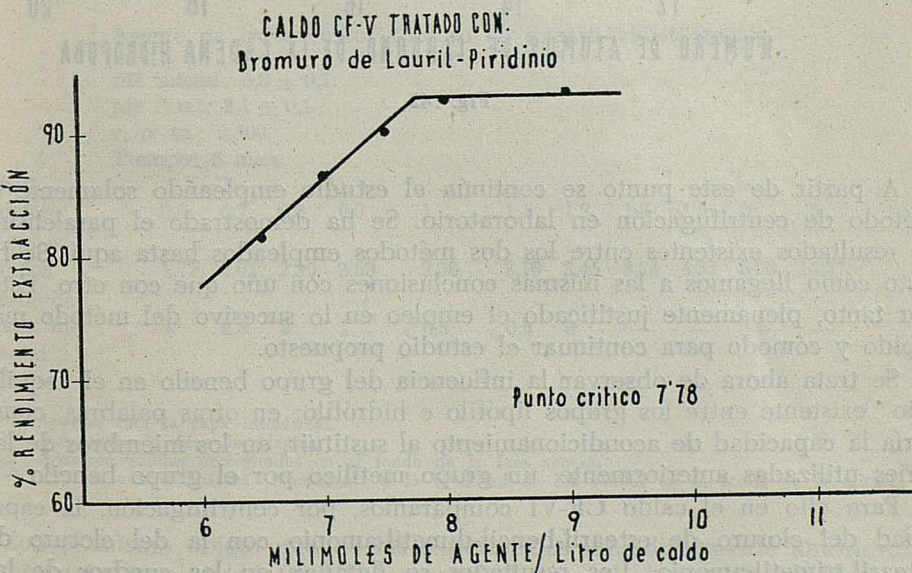


Fig. 41

La Fig. 42 representa los valores de P_c para la serie de los tre Bromuros de alquilpiridinio, en función del número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba.

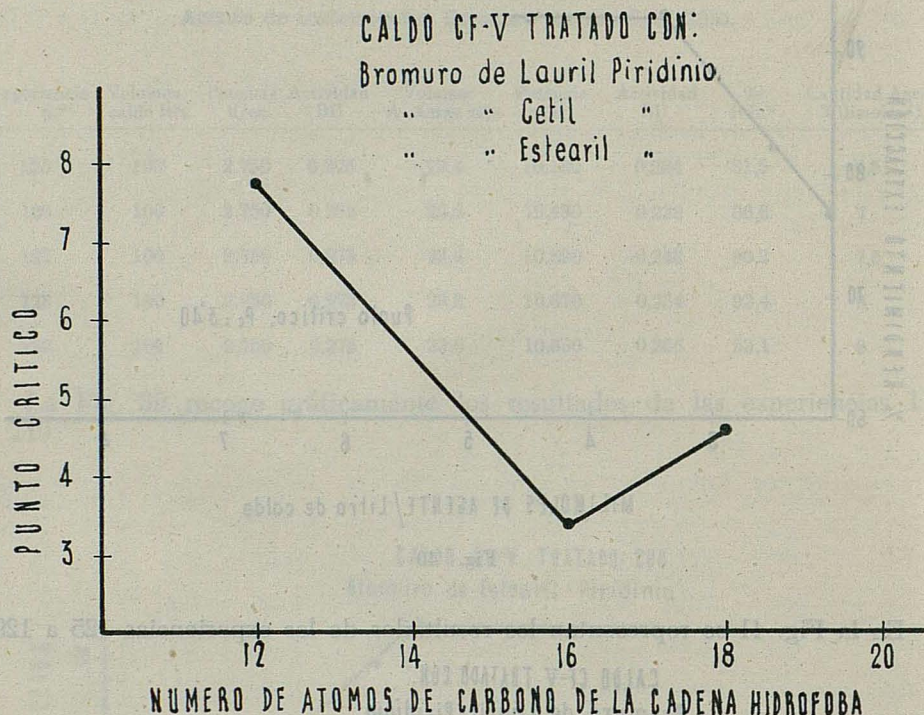


Fig. 42

A partir de este punto se continúa el estudio empleando solamente el método de centrifugación en laboratorio. Se ha demostrado el paralelismo de resultados existentes entre los dos métodos empleados hasta aquí. Se ha visto cómo llegamos a las mismas conclusiones con uno que con otro. Está, por tanto, plenamente justificado el empleo en lo sucesivo del método más rápido y cómodo para continuar el estudio propuesto.

Se trata ahora de observar la influencia del grupo bencilo en el "equilibrio" existente entre los grupos lipófilo e hidrófilo; en otras palabras, como varía la capacidad de acondicionamiento al sustituir, en los miembros de las series utilizadas anteriormente, un grupo metílico por el grupo bencilo.

Para ello en el caldo CF-VI comparamos, por centrifugación, la capacidad del cloruro de estearil-bencil-dimetil-amonio con la del cloruro de estearil-trimetil-amonio. Los resultados se detallan en los cuadros de las experiencias 130 y 131.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 130

Caldo CF-VI

Peso molecular: 425,143

Agente de tratamiento: Cloruro de estearil-bencil-dimetil-amonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r, p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,5	3	5
Milimoles/l. añadidos.	0,47	0,49	1,17	1,41	1,64	1,88	2,11	2,35	3,52	7,05	11,71
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2,5	1,5	>1	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
				a		b		c	d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 131

Caldo CF-VI

Peso molecular: 348,04

Agente de tratamiento: Cloruro de estearil-trimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r, p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,5	3	5
Milimoles/l. añadidos.	1,72	2,01	2,30	2,59	2,98	3,16	3,45	3,74	4,31	8,63	14,37
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	4	2,5	2	1	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—
					a		b	c		e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

Con el mismo objeto que en las experiencias inmediatamente anteriores, se comparan en el caldo CF-VII las capacidades del cloruro de cetil-bencil-dimetil-amonio y del cloruro de cetil-trimel-amonio, por un lado, y las del

cloruro de lauril-bencil-dimetil-amonio y cloruro de lauril-trimetil-amonio por otro. Todo ello corresponde a los cuadros de las experiencias 132, 133; y 134, 135, respectivamente.

EXPERIENCIA N.º 132

Caldo CF-VII

Peso molecular: 397,09

Agente de tratamiento: Cloruro de cetil-bencil-dimetil-amonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r, p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1	2	5
Milimoles/l. añadidos.	0,25	0,50	0,75	1,0	1,26	1,51	1,76	2,01	2,52	5,04	12,6
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2,5	>0,5	<0,5	<0,5	0,	—	—	—	—	—	—
			a		b		c	d		e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 133

Caldo CF-VII

Peso molecular: 319,99

Agente de tratamiento: Cloruro de cetil-trimetil-amonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r, p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,5	3	5
Milimoles/l. añadidos.	0,62	1,25	1,56	1,87	2,19	2,50	2,81	3,12	4,69	9,38	15,62
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	5	3,5	2	1	>0,5	<0,5	0	—	—	—	—
						a	b		d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCIÓN DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 134

Caldo CF-VII

Peso molecular: 340,98

Agente de tratamiento: Cloruro de lauril-bencil-dimetil-amonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,6	0,8	1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,7	2	3	5
Milimoles/l. añadidos.	1,76	2,34	2,93	3,52	3,81	4,10	4,40	4,99	5,86	8,80	14,67
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	3	1,5	>0,5	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
				a		b	c	d	d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 135

Caldo CF-VII

Peso molecular: 263,88

Agente de tratamiento: Cloruro de lauril-trimetil-amonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,6	0,8	1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,7	2	3	5
Milimoles/l. añadidos.	2,27	3,03	3,79	4,56	4,93	5,31	5,69	6,45	7,58	11,38	18,96
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	4,5	2,5	1	>0,5	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—
					a		b		d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

Con el caldo CF-VIII se compara nuevamente la capacidad de acondicionamiento del cloruro de estearil-bencil-dimetil-amonio con la del cloruro de estearil-trimetil-amonio. Los resultados corresponden a las experiencias 136 y 137.

EXPERIENCIA N.º 136

Caldo CF-VIII

Peso molecular: 425,14

Agente de tratamiento: Cloruro de estearil-bencil-dimetil-amonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,2	1,5	3	5
Milimoles/l. añadidos.	1,17	1,41	1,64	1,88	2,11	2,35	2,72	3,52	7,05	11,71
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	1,5	0,5	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
			a		b		c	d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 137

Caldo CF-VIII

Peso molecular: 348,04

Agente de tratamiento: Cloruro de estearil-trimetil-amonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	2	3	5
Milimoles/l. añadidos.	2,59	2,98	3,16	3,45	3,74	4,03	4,31	5,75	8,63	14,37
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2,5	1,5	>0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
				a	b		c	d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

Se estudian comparativamente, de nuevo, las capacidades de acondicionamiento del cloruro de cetil-bencil-dimetil-amonio y del cloruro de cetil-trimetil-amonio. Se emplea para ello el caldo CF-IX. Véanse las experiencias 138 y 139.

EXPERIENCIA N.º 138

Caldo CF-IX

Peso molecular: 397,09

Agente de tratamiento: Cloruro de cetil-bencil-dimetil-amonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1	2	5
Milimoles/l. añadidos.	0,50	0,75	1	1,26	1,51	1,76	2,01	2,52	5,04	12,6
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2,5	1,5	>0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
				a	b		c	d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 139

Caldo CF-IX

Peso molecular: 319,99

Agente de tratamiento: Cloruro de cetil-trimetil-amonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,5	3	5
Milimoles/l. añadidos.	1,25	1,56	1,87	2,19	2,50	2,81	3,12	3,44	4,69	9,38	15,62
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	3	2	1,5	>0,5	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—
					a		b		d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

En la tabla XIV se resumen los resultados de las experiencias 130 a 139.

TABLA XIV

Caldo	Radical alquílico común	Punto de anulación de la capa interfacial milimoles agente/litro de caldo	
		Cloruro de alquil-bencildimetilamonio	Cloruro de alquil-trimetilamonio
CF-VI	Estearilo	1,88	3,45
CF-VII	Cetilo	1,26	2,81
CF-VIII	Laurilo	4,10	5,69
CF-VIII	Estearilo	2,11	3,74
CF-IX	Cetilo	1,51	3,12

De los datos de la tabla XIV se deduce claramente que al sustituir un grupo metílico por el grupo bencilo, se exalta la capacidad de acondicionamiento. Esta llega a incrementarse en más de un 100 % en aquellos casos en que la capacidad era ya de suyo muy elevada. Puede verse cómo en los casos correspondientes a los derivados cetílicos, que como hemos visto anteriormente son los más activos, se consigue la anulación de la capa interfacial empleando —molarmente— algo menos de la mitad cuando figura el radical cetilo en la fracción hidrófoba a la vez que el radical bencilo en la parte hidrófila.

Al disminuir la capacidad general, por variar el número de átomos de carbono de la cadena alifática hidrófoba, va siendo menos intensa la influencia del grupo bencilo como activador de la capacidad de acondicionamiento. En los derivados de estearilo es aproximadamente solo un 45 %, lo que puede reducirse, molarmente, la cantidad de agente al introducir el grupo bencilo. Esta reducción es tan sólo del 30 % aproximadamente en los compuestos de laurilo estudiados.

Se estudia a continuación la influencia del radical etilo en la capacidad de acondicionamiento.

En el caldo CF-I se vio cómo la capacidad de acondicionamiento del Bromuro de cetil-trimetil-amonio aumenta al sustituir un grupo metílico por el radical etílico. Los puntos críticos obtenidos por extracción son: 1,27 milimoles/l. para el Bromuro de cetil-etil-dimetil-amonio y 2,75 para el de cetil-trimetil-amonio. Esto mismo ocurre con el punto de anulación de la capa interfacial.

Para mayor seguridad, se trata ahora de confirmar la citada observación, empleando otros caldos. Se utilizan los caldos CF-X, CF-XI y los mismos agentes. Véanse las experiencias 140 a 143.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 140

Caldo CF-X

Peso molecular: 364,45

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiltrimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r, p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,6	3	5
Milimoles/l. añadidos.	1,09	1,37	1,64	1,92	2,19	2,47	2,75	3,02	4,39	8,23	13,72
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2,5	1,5	>0,5	0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
				a		b		c	d	e	e

- a) Aparece rota la capa interfacial.
- b) Desaparece la capa interfacial.
- c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.
- d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.
- e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 141

Caldo CF-X

Peso molecular: 378,47

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiletildimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r, p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	2	3	5
Milimoles/l. añadidos.	0,26	0,53	0,79	1,05	1,32	1,58	1,85	2,11	5,30	7,93	13,2
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	3	1,5	0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—	—
				a	b		c	d	e	e	e

- a) Aparece rota la capa interfacial.
- b) Desaparece la capa interfacial.
- c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.
- d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.
- e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 142

Caldo CF-XI

Peso molecular: 364,45

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiltrimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	2	3	5
Milimoles/l. añadidos.	1,27	1,64	1,92	2,19	2,47	2,75	3,02	3,29	5,49	8,23	13,72
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2	1	0,5	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
						b		c	d	e	e

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 143

Caldo CF-XI

Peso molecular: 378,47

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiletildimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	2	3	5
Milimoles/l. añadidos.	0,26	0,53	0,79	1,05	1,32	1,58	1,85	2,11	5,30	7,93	13,2
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2,5	1,5	>0,5	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
				a		b		c	e	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

En la tabla XV se dan los resultados de las experiencias 1, 2, 140, 141, 142 y 143. En dicha tabla se pueden comparar fácilmente los resultados obtenidos con el Bromuro de cetiltrimetilamonio y el Bromuro de cetiltil-dimetilamonio.

TABLA XV

Caldo	Punto de anulación de la capa interfacial milimoles agente/litro de caldo	
	Bromuro de cetiltil- dimetilamonio	Bromuro de cetil- trimetilamonio
CF-I	1,85	3,29
CF-X	1,32	2,47
CF-XI	1,58	2 75

Se observa en la tabla XV cómo aumenta la capacidad de acondicionamiento del Bromuro de cetiltrimetilamonio al sustituir un radical metílico en el mismo, por uno etílico. Este aumento hace que, al utilizar el derivado etílico, baste emplear una concentración molar aproximadamente igual a la mitad de la necesaria cuando se usa el Bromuro de cetiltrimetilamonio.

Por último se hace un estudio comparativo entre los derivados cuaternarios de alkiltrimetilamonio y los de alkilpiridinio, con objeto de ver en qué forma influye el grupo piridina en la capacidad de acondicionamiento. Ya en las experiencias 30 y 31 con el caldo CF-II se vio cómo el Bromuro de Lauriltrimetilamonio presentaba una capacidad muy superior a la del Bromuro de Laurilpiridinio. Esto nos ha inducido a repetir esta comparación con otros caldos y otros agentes.

Se llevan a cabo estas pruebas con los caldos CF-XII y CF-XIII. Con el primero se comparan los Bromuros de estearil, cetil y lauriltrimetilamonio con los de estearil, cetil y laurilpiridinio, respectivamente. Con el segundo se efectúa el estudio de los bromuros de estearilo y cetilo de trimetilamonio y piridinio.

En los cuadros de las experiencias 144 a 149 se dan los resultados obtenidos con el caldo CF-XII y en los cuadros de las experiencias 150 a 153, los obtenidos con el caldo CF-XIII.

EXPERIENCIA N.º 144

Caldo CF-XII

Peso molecular: 392,5

Agente de tratamiento: Bromuro de esteariltrimetilamonio.

pH inicial: $5,8 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	2	5
Milimoles/l. añadidos.	1,02	1,27	1,53	1,78	2,04	2,29	2,55	2,81	3,06	5,10	12,75
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	3	1,5	1	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
				a		b		c	d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 145

Caldo CF-XII

Peso molecular: 364,45

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiltrimetilamonio.

pH inicial: $5,9 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	1	1,5	2	5
Milimoles/l. añadidos.	0,27	0,55	0,82	1,09	1,37	1,64	2,75	4,12	5,49	13,72
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2,5	1	>0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
				a	b		c		e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA EXTRACCION DE PENICILINA

EXPERIENCIA N.º 146

Caldo CF-XII

Peso molecular: 308,3

Agente de tratamiento: Bromuro de lauriltrimetilamonio.

pH inicial: $5,9 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r, p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2	3	5
Milimoles/l. añadidos.	4,22	4,54	4,87	5,19	5,52	5,84	6,16	6,49	9,74	16,22
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2	1	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
			a		b		c	d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 147

Caldo CF-XII

Peso molecular: 413,49

Agente de tratamiento: Bromuro de estearilpiridinio.

pH inicial: $5,9 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r, p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	1,7	1,8	1,9	2	2,1	2,2	2,3	2,4	3	5
Milimoles/l. añadidos.	4,11	4,36	4,60	4,83	5,08	5,33	5,56	5,81	7,25	12,1
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	4	2,5	1,5	>0,5	<0,5	0	—	—	—	—
					a	b		c	d	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 148

Caldo CF-XII

Peso molecular: 385,44

Agente de tratamiento: Bromuro de cetilpiridinio.

pH inicial: $5,9 \pm 0,1$.pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2	3	5
Milimoles/l. añadidos.	3,12	3,37	3,63	3,89	4,15	4,41	4,67	4,93	5,19	7,79	12,96
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	3	2	1	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
				a		b		c	d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 149

Caldo CF-XII

Peso molecular: 329,34

Agente de tratamiento: Bromuro de laurilpiridinio.

pH inicial: $5,9 \pm 0,1$.pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	2,8	2,9	3	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	4	5	10
Milimoles/l. añadidos.	8,50	8,81	9,11	9,43	9,73	10,01	10,31	10,62	12,15	15,19	30,38
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	4,5	3	2	1,5	>0,5	<0,5	0	—	—	—	—
						a	b		c	d	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 150

Caldo CF-XIII

Peso molecular: 392,5

Agente de tratamiento: Bromuro de esteariltrimetilamonio.

pH inicial: $5,9 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r, p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	2	5
Milimoles/l. añadidos.	1,02	1,27	1,53	1,78	2,04	2,29	2,55	2,81	3,06	5,10	12,75
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2	1,5	0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—	—
				a	b		c	d		e	e

- a) Aparece rota la capa interfacial.
- b) Desaparece la capa interfacial.
- c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.
- d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.
- e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 151

Caldo CF-XIII

Peso molecular: 364,45

Agente de tratamiento: Bromuro de cetiltrimetilamonio.

pH inicial: $5,9 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r, p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	1,5	2	5
Milimoles/l. añadidos.	0,27	0,55	0,82	1,09	1,37	2,75	4,12	5,49	13,72
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	1,5	>0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
			a	b		c	d	e	e

- a) Aparece rota la capa interfacial.
- b) Desaparece la capa interfacial.
- c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.
- d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.
- e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 152

Caldo CF-XIII

Peso molecular: 413,49

Agente de tratamiento: Bromuro de estearilpiridinio.

pH inicial: $5,9 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2	2,1	2,2	3	5
Milimoles/l. añadidos.	3,63	3,87	4,11	4,36	4,60	4,83	5,08	5,33	7,25	12,1
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2,5	1,5	1	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—
				a		b		d	e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

d) Aumento de turbidez en la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

EXPERIENCIA N.º 153

Caldo CF-XIII

Peso molecular: 385,44

Agente de tratamiento: Bromuro de cetilpiridinio.

pH inicial: $5,9 \pm 0,1$.

pH final: $2,1 \pm 0,1$

r. p. m.: 2.500.

Tiempo: 5 min.

grms./l. añadidos.	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	2	5
Milimoles/l. añadidos.	2,60	2,86	3,12	3,37	3,63	3,89	4,15	4,41	5,19	12,96
Espesor de la capa in- terfacial en mms.	2	1	<0,5	<0,5	0	—	—	—	—	—
			a		b		c		e	e

a) Aparece rota la capa interfacial.

b) Desaparece la capa interfacial.

c) Aparecen sólidos precipitados en el fondo de la fase acuosa.

e) La fase acuosa aparece transparente y la totalidad de los sólidos en el fondo de la misma.

TABLA XVI

Caldo	Radical alquílico común	Punto de anulación de la capa interfacial milimoles agente/litro de caldo	
		Bromuro de alquil- trimetilamonio	Bromuro de alquil- piridinio
CF-II	Laurilo	5,19	9,73
CF-XII	Laurilo	5,52	10,31
CF-XII	Cetilo	1,37	4,41
CF-XII	Estearilo	2,29	5,33
CF-XIII	Cetilo	1,09	3,63
CF-XIII	Estearilo	2,04	4,83

En la tabla XVI se resumen los resultados obtenidos de las experiencias anteriores. En ella, se observa la capacidad de acondicionamiento tan notablemente inferior que tienen los derivados de alquilpiridinio frente a los de alquiltrimetilamonio. Como éstos a su vez, la tienen inferior a la de los de alquildimetilamonio y también a la de los derivados de alquilbencildimetilamonio, resulta que de todos los compuestos cuaternarios estudiados son los de alquilpiridinio los que necesitan mayores concentraciones molares para ejercer su acción de acondicionamiento de los caldos de penicilina para la extracción. Se observa también que en los derivados cetílicos y de estearilo es más marcada la disminución de la capacidad que en los de laurilo.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos nos conduce a las siguientes conclusiones:

1.^a Se establece y comprueba un método rápido de laboratorio para determinar previamente la cantidad óptima de agente tensoactivo que hace falta añadir a un caldo de bencilpenicilina (penicilina G), para que la eficacia de su extracción con acetato de amilo sea independiente a la naturaleza de dicho caldo.

El método queda comprobado, y confirmada su utilidad, por la perfecta correlación entre los resultados del mismo y los obtenidos en las extracciones con un extractor centrífugo de múltiples pasos en contracorriente, "Podbielniak".

2.^a Se concluye que hay una diferencia fundamental de comportamiento entre las sales de amonio cuaternario y los agentes no-iónicos. Los primeros presentan un punto crítico de adición mínima, pasado el cual, el fenómeno de formación de emulsiones no se reversibiliza y el caldo sigue presentando frente a la extracción sus condiciones ideales independientemente de los posteriores aumentos de concentración en el agente de adición. Los agentes no-iónicos, en cambio, presentan un punto crítico de adición, rebasado el cual y con sucesivas adiciones, los caldos vuelven a presentar dificultades en la extracción y de nuevo el rendimiento de los mismos vuelve a depender de las características del caldo, habiendo, pues, un alejamiento de las condiciones ideales.

3.^a Para las sales de amonio cuaternario se define la cantidad mínima de adición citada, como el punto crítico de acondicionamiento para cada sistema agente-caldo. Dicho punto crítico nos mide la capacidad de cada agente para acondicionar el caldo con vistas a la extracción con acetato de amilo, y nos proporciona un criterio o elemento de comparación para seleccionar, entre las diferentes sales de amonio cuaternario, la más adecuada para su utilización como agente de tratamiento.

4.^a Se demuestra que la capacidad de acondicionamiento de las sales de amonio cuaternario aumenta con el número de átomos de la cadena hidrófoba, cuando ésta es una cadena saturada abierta. El nivel máximo para la capacidad de acondicionamiento se alcanza con cadenas de 16 átomos de carbono.

5.^a Los halogenuros de alquilbencildimetilamonio tienen una capacidad de acondicionamiento para los caldos, superior a la de los halogenuros de alquiltrimetilamonio correspondientes. Es decir, que la sustitución, en el grupo hidrófilo, de un radical metílico por un grupo bencílico, exalta la capacidad de acondicionamiento.

6.^a Asimismo, se intensifica la capacidad de acondicionamiento cuan-

do, en el frupo hidrófilo, se sustituye uno de los radicales metílicos por un radical etílico.

7.^a Los derivados de alquilpiridinio presentan una capacidad de acondicionamiento para los caldos, notablemente inferior a la de los derivados de alquiltrimetilamonio.

La diferencia de comportamiento entre las sales de amonio cuaternario y los agentes no-iónicos puede ser explicada, si se tiene en cuenta que las sales de amonio cuaternario tienen gran facilidad para formar complejos (168) (169) y (170) con las proteínas existentes en los caldos. Además, es conocida la facultad que tienen en general estos compuestos, de precipitar (171) las proteínas y de facilitar la hidrólisis y desnaturalización de las mismas —Minsky y Pauling (172)—. Por otra parte, las proteínas son los factores de mayor poder emulgente que tienen los caldos de penicilina y, por tanto, son responsables de las emulsiones que se originan durante la extracción de la penicilina con acetato de amilo. Se comprende, pues, que —eliminadas una gran parte de las proteínas emulgentes existentes, bien sea por precipitación de las mismas o por su desnaturalización, o porque hayan pasado a formar complejos inactivos con el agente cuaternario— se obtengan rendimientos constantes a partir de una cantidad de agente añadido en adelante. En resumen, la acción del amonio cuaternario parece predominantemente química más bien que física. En cambio, si observamos las curvas que relacionan la cantidad de agente añadida con la eficacia de extracción, para los agentes no-iónicos, veremos en ellas la reversibilidad característica de la gran mayoría de los fenómenos de superficie, que nos hace pensar en un predominio de la acción física.

En cuanto al aumento progresivo de capacidad que experimentan los agentes cuaternarios cuando su cadena hidrófoba aumenta el número de átomos de carbono, podemos decir que parece coincidir este fenómeno con el aumento que experimenta en ellos el poder bactericida y bacteriostático. Estos también presentan un máximo con la cadena de 16 átomos de carbono (173). Es éste otro indicio a favor de la acción predominantemente química que tienen los agentes cuaternarios en la corrección de los caldos de penicilina que han de extractarse. La acción bactericida de los derivados de amonio cuaternario reside principalmente en su capacidad de formar complejos con las proteínas y precipitar y desnaturalizar las mismas en los protoplasmas celulares después de haberse servido de su alto poder tensoactivo para penetrar con facilidad a través de las membranas de las células.

BIBLIOGRAFIA

- (1) FLOREY H. W., CHAIN E., HEATLEY N. G., JENNINGS M. A., SANDERS A. G., ABRAHAM E. P., y FLOREY M. E.: Antibiotics, Oxford Medical Publications. Oxford University Press. (1949).
- (2) ABRAHAM E. P., CHAIN E., FLETCHER C. M., FLOREY H. W., GARDNER A. D., HEATLEY N. G., y JENNINGS M. A.: Lancet, ii. 177. (1941).
- (3) CLAYTON J. C., HEMS B. A., ROBINSON F. A., ANDREWS R. D., y HUNWICKE R. F.: Biochem. J. 38, 452. (1944).
- (4) WHITMORE y COL.: Industr. Engng. Chem. 38, 942. (1946).
- (5) BERGER F. M.: Nature, Lond. 154, 459. (1944).
- (6) BERGER F. M.: Brit. Med. J. i. 116. (1945):
- (7) PODBIELNIAK W. J.: U. S. Patent 2.044.996 (Junio 23, 1935).
- (8) PODBIELNIAK W. J.: French Patent 802.701 (Sept. 14, 1936).
- (9) PODBIELNIAK W. J.: U. S. Patent 2.093.645 (Sept. 21, 1936).
- (10) PODBIELNIAK W. J.: British Patent 454.994 (Oct. 12, 1936).
- (11) PODBIELNIAK W. J.: U. S. Patent 2.153.640 (Abr. 11, 1938).
- (12) PODBIELNIAK W. J.: Oil Gas J., 38, núm. 11, 57. (1939).
- (13) PODBIELNIAK W. J.: U. S. Patent 2.209.577 (Julio 30, 1940).
- (14) BARTELS C. R. y KLEIMAN G.: Chem. Eng. Progress, 45, 589. (1949).
- (15) Chloromycetin Production, Chem. Eng., 56, núm. 10, 172. (1949).
- (16) INSKEEP G. C. y COLABORADORES: Ind. Eng. Chem., 43, 1488. (1951).
- (17) Penicillin, Chem. Eng., 58, núm. 4, 174 (1951).
- (18) Abbot Laboratories Report. (Feb. 3, 1944).
- (19) ABRAHAM E. P., BAKER W., CHAIN E., y ROBINSON R.: Pen. 79 (Mayo, 1943).
- (20) ABRAHAM E. P., BAKER W., CHAIN E., DUTHIE E. S., y ROBINSON R.: C. P. S. (Feb. 21, 1944).
- (21) Merck Report 1 (Oct. 1943).
- (22) Merck Report 2 (Nov. 1943).
- (23) Merck Report 34 (Jun. 1944).
- (24) Squibb Medical Research Report 14 (Mayo 1944).
- (25) Squibb Medical Research Report 21 (Julio 1944).
- (26) Squibb Medical Research Report 24 (Agosto 1944).

- (27) Squibb Medical Research Report 28 (Sept. 1944).
- (28) Squibb Medical Research Report 36 (Enero 1945).
- (29) CATCH J. R., COOK A. H. y HEILBORN I. M.: C. P. S. (Feb: 23, 1944).
- (30) The Chemistry of Penicillin. Princeton University Press. (1949).
- (31) COUTOR C.: U. S. Patent 2.036.924 (Abr. 7, 1936).
- (32) Etablissements Lambiotte Frères. French Patent 769.254 (Agost. 23, 1934).
- (33) EISENLOHR H.: Ind. Chemist., 27, 271. (1951).
- (34) BROWN C. G. y ASOCIADOS: Unit Operations, JOHN WILEY & SONS, New York, p. 299. (1950).
- (35) ELGIN J. C. y otros: Sec. II Chemical Engineers Handbook, tercera ed.; J. H. Perry, Ed., Mc Graw-Hill Book Co., New York., p. 748. (1950).
- (36) VON BERG R. L. y WEIGANDT H. F.: Chem. Eng., 59, núm: 6, 189: (1952).
- (37) TREYBAL R. E.: Liquid Extraction. Mac-Graw-Hill Book Co., New York, p. 302. (1951).
- (38) BARSON N. y BEYER G. H.: Chem. Engng. Progress, 49, núm. 5, 243. (1953).
- (39) HURD y DRAKE: J. Am. Chem. 61, 1943. (1939).
- (40) SHELTON y Col.: J. Am. Chem. Soc. 68, 753, 755, 757. (1946).
- (41) WEILMUNSTER y JORDAN: J. Am. Chem. Soc. 67, 1581 (1945).
- (42) RECK, HARWOOD y RALSTON: J. Org. Chem., 12, 517 (1947).
- (43) BARET y LÉVEQUE: Bull. Soc. Chim. France (5) 16, 832 (1949).
- (44) GROENEWOUD y ROBINSON: J. Chem. Soc. 1692 (1934).
- (45) YOUNG y COONS: Surface Active Agents. Versión española por Aguilar, S. A., p. 102 (1951).
- (46) GLASSTONE S.: Text book of Physical Chemistry. Versión española de Aguilar, S. A., p. 1.088 y siguientes (1953).
- (47) LANGMUIR: J. Am. Chem. Soc. 39, 1848 (1917).
- (48) ADAM y JESSOP: Proc. Roy. Soc. 110 A, 423 (1926).
- (49) LANGMUIR: Proc. Roy. Soc., 170 A, 1 (1939).
- (50) HARKINS: Chem. Rev. 29, 385 (1941).
- (51) SCHOFIELD y RIDEAL: Proc. Roy. Soc. 109 A, 57 (1925).
- (52) SCHOFIELD y RIDEAL: Proc. Roy. Soc. 110 A, 167 (1926).
- (53) BLODGETT: J. Am. Chem. Soc., 57, 1.007 (1935).
- (54) BLODGETT: J. Phys. Chem., 41, 975 (1937).
- (55) GLASSTONE S.: Op. cit., pág. 439.
- (56) HARKINS: J. Am. Chem. Soc. 44, 2.665 (1922).
- (57) HARKINS: J. Chem. Phys. 8, 552 (1941).
- (58) HARKINS: Chem. Rev. 29, 385 (1941).
- (59) REIS T.: Introduction à la Chimie-Physique des Surfaces. Dunod. Paris., p. 85 y siguientes (1952).
- (60) RAYLEIGH: Proc. Roy. Soc., 47, 364 (1890).
- (61) POCKELS: Nature, 43, p. 437 (1891).
- (62) RAYLEIGH: Phil. Mag., 48, p. 337 (1899).
- (63) DEVAUX: Proc. Verb. Soc. Phys. Nat, Bordeaux, 19, XI (1903).

- (64) DEVAUX: Proc. Verb. Soc. Phys. Nat. Bordeaux, 3, XII (1903).
- (65) DEVAUX: Proc. Verb. Soc. Phys. Nat. Bordeaux, 7, I (1904).
- (66) DEVAUX: Proc. Verb. Soc. Phys. Nat. Bordeaux, 14, IV (1904).
- (67) DEVAUX: Proc. Verb. Soc. Phys. Nat. Bordeaux, 28, IV (1912).
- (68) DEVAUX: Journ. Phys. Rad., 3, p. 450 (1904).
- (69) DEVAUX: Journ. Phys. Rad., 2, p. 699 (1912).
- (70) DEVAUX: Journ. Phys. Rad., 2, p. 891 (1912).
- (71) DEVAUX: Ann. Rep. Smithsonian Inst., p. 261 (1913).
- (72) MARCELIN: Journ. de Phys., 1, p. 19 (1914).
- (73) LABROUSTE: Ann. de phys., 14, p. 164 (1920).
- (74) LANGMUIR: Journ. Am. Chem. Soc., 39, p. 1.848 (1917).
- (75) LANGMUIR: Met. Chem. Eng., 15, p. 468 (1916).
- (76) LANGMUIR: Proc. Nat. Acad. Sci., 3, p. 251 (1917).
- (77) HARKINS ANDERSON: Journ. Am. Chem. Soc., 51, p. 2.189 (1937).
- (78) GUASTALLA: Compt. Rend., 189, p. 241 (1929).
- (79) LYONS, RIDEAL: Proc. Roy. Soc. A., 124, p. 344 (1929).
- (80) LANGMUIR, SCHAEFER: Journ. Am. Chem. Soc., p. 2.404 (1937).
- (81) HARKINS: Colloid Chemistry. Alexander ed. Reinhold. Vol. V., p. 38 a 40 (1944).
- (82) HARKINS: Surface Chemistry. Moulton ed. Am. Assoc. f. Adv. Sci. p. 82 y 83 (1943). En las páginas 84 a 87 se encontrarán las referencias bibliográficas de más de cien artículos de HARKINS W. D., sobre capas monomoleculares, publicados entre 1916 y 1942.
- (83) KUHN y BIELIC: Ber. Chem., 73, 1.080 (1940).
- (84) POLONOWSKI y MACHEBOEUF: Am. Inst. Part., 74, 196 (1948).
- (85) RAHN y VAN ESELTINE: Ann. Rev. Microbi., 173 (1947).
- (86) VAN ESELTINE y HUCKER: N. Y. Agric. Exp. Stat. Technical Bull., núm. 282. Cornell Univ. (1948).
- (87) PODBIELNIAK W. J.: Comunicación personal (1952).
- (88) GLASSTONE S.: Op. cit., p. 439.
- (89) ANTONOW: J. Cim. Phys. 5, 372 (1907).
- (90) ANTONOW: Kolloid Z., 59, 7 (1932).
- (91) ANTONOW: loc. cit. 64, 336 (1933).
- (92) ANTONOW: J. Phys. Chem. 46, 497 (1942).
- (93) ANTONOW: J. Phys. Chem. 47, 709 (1943).
- (94) YOFFE y HEYMANN: ibid. p. 409.
- (95) CUPPLES: ibid., 48, 75 (1944).
- (96) REYNOLDS: J. Chem. Soc. 119, 466 (1921).
- (97) BARTELL y col.: J. Am. Chem. Soc. 55, 2.769 (1933).
- (98) CARTER y JONES: Trans. Farad. Soc. 30, 1.027 (1934).
- (99) ANTONOW: Ann. Physik. 35. p. 84 (1939).
- (100) ANTONOW: Ann. d. Physik. 47, p. 697 (1915).
- (101) REIS T.: Op. cit., p. 166.
- (102) ADAMS: The Physics and Chemistry of Surfaces. Oxford, 3.^a ed. (1941).

- (103) RAMSAY y SHIELDS: Z. physik. Chem. 12, 450 (1893).
- (104) SUGDEN: J. Chem. Soc. 99, 1483 (1921).
- (105) RICHARDS y CARVER: J. Am. Chem. Soc. 43, 827 (1921).
- (106) JONES y RAY: *ibid.* 59, 187 (1937).
- (107) JAEGER: Z. Anorg. Chem. 101, 1 (1917).
- (108) SUGDEN: J. Chem. Soc. 121, 858 (1922).
- (109) SUGDEN: *ibid.* 125, 27 (1924).
- (110) LONG y NUTTING: J. Am. Chem. Soc., 64, 2476 (1942).
- (111) HARKINS y BROWN: J. Am. Chem. Soc. 41, 499 (1919).
- (112) FREED y HARKINS: J. Phys. Chem. 23, 1217 (1929).
- (113) DU NOUY: J. Gen. Physiol. 1, 521 (1918-19).
- (114) HARKINS y JORDAN: J. Am. Chem. Soc. 52, 1751 (1930).
- (115) FREUD y FREUD: *ibid.* p. 1772.
- (116) ADAM y SHUTE: Trans. Farad. Soc. 34, 758 (1938).
- (117) ANDREAS, HANSER y TUCKER: J. Phys. Chem. 42, 1.001 (1938).
- (118) BARTELL y DAVIS: *ibid.* 45, 1321 (1941).
- (119) SMITH: *ibid.* p. 671 y 48, 168 (1944).
- (120) TARTAR y Col.: J. Am. Chem. Soc. 62, 2375 (1940).
- (121) DOLE y SWARTOUT: *ibid.* p. 3.039.
- (122) MCBAIN y SHARP: *ibid.* 63, 1422 (1941).
- (123) BARTELL y Col.: *ibid.* 50, 1.961 (1928).
- (124) BARTELL y Col.: *ibid.* 54, 936 (1932).
- (125) BARTELL y Col.: *ibid.* 55, 2.419 (1933).
- (126) HARKINS y HUMPHREY: *ibid.* 38, 236 (1916).
- (127) SPEAKMAN: J. Chem. Soc. 1449 (1933).
- (128) REIS T.: Op. cit. p. 28 y siguientes.
- (129) ECKMAN D. P.: Principles of Industrial Process control. 5.^a ed., ps. 15 a 18. 62.979. John Wiley and Sons Inc. (1951).
- (130) FELLER E. W.: Instrument and control manual for operating Engineers, p. 240. Mc Graw Hill Book Co. Inc. (1947).
- (131) ABRAHAM E. P. y CHAIN E.: Brit. J. Exptl. Path. 23, 103 (1942).
- (132) ABRAHAM E. P., CHAIN E. y Col.: Medical Research Council Rept., 21 (1944).
- (133) LEON G.: Anal. Chem. 23, 1.089 (1951).
- (134) TREYBAL R. E.: Liquid Extraction. Mc. Graw Hill Book Co. 1.^a ed., p: 172 (1951).
- (135) ROWLEY D., STEINER H. y ZIMKIW E.: J. Soc. Chem. Ind. Lond. 65, 237 (1946).
- (136) I. C. I. report H-7498 (Agosto 1943).
- (137) TILLER F. M.: Chem. Eng. Progress 45, 391 (1949).
- (138) GROVE D. C. y RANDALL W. A.: Assay Methods of Antibiotics. Medical encyclopedia Inc.
- (139) ALICINO J. F.: Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 18, 619 (1946).
- (140) MUNDELL M. y Col.: J. Am. Pharm. A. (Scient. Ed.) 35, 373 (1946).
- (141) FOSTER J. W.: J. Biol. Chem. 144, 285 (1942).
- (142) FOSTER J. W. y WOODRUFF H. B.: J. Bact. 46, 187 (1943 d).

- (143) FOSTER J. W. y WILKER B. L.: J. Bact. 46, 377 (1943).
- (144) JOSLEY D. A.: Science 99, 21 (1944).
- (145) TRUSSEL P. C., BAIRD E. A., BEALL D. y GRANT G. A.: Cand. J. Res. 25, E, 5 (1947).
- (146) LEE S. W. y COL.: J. Bact. 48, 393 (1944).
- (147) HOYT R. E., PRATT O. B. y LEVINE M. G.: J. Lab. Chim. Med. 30, 736 (1945).
- (148) MC MAHAN J. R.: J. Biol. Chem. 153, 249 (1944).
- (149) GREEN C. A.: J. Path. Bact. 58, 559 (1946).
- (150) VELU H. y MAINIL: J. C. R. Soc. Biol. Paris, 141, 470 (1947).
- (151) ABRAHAM E. P. y COL.: Lancetii, 177 (1941).
- (152) HEATLEY N. G.: Biochem. J. 38, 61 (1946).
- (153) FOSTER J. W. y WOODRUFF H. B.: J. Bact. 47, 43 (1944).
- (154) SCHMIDT W. H. y MAYER A. J.: J. Bact. 47, 199 (1944).
- (155) Federal Record, p. 193 (1947).
- (156) WILKINS W. H. y HARNS G. C.: Brit. J. exp. Path. 24, 141 (1943).
- (157) REILLY H. C., SCHATZ A. y WAKSMAN S. A.: J. Bact. 49, 585 (1945).
- (158) REEVES M. D. y SCHMIDT W. H.: J. Bact. 49, 395 (1945).
- (159) OSWALD E. J. y RANDALL W. A.: Science 101, 99 (1945).
- (160) BEADLE G. W., MITCHELL H. K. y BOUNER D.: J. Bact. 49, 101 (1945).
- (161) CHANDLER W. L. y SHAW R. D.: Science 104, 275 (1946).
- (162) CHOLDEN L. S.: J. Bact. 47, 402 (1946).
- (163) WIELDING S.: Bot. Notizer, p. 433 (1944).
- (164) FRISK: Nord Med. 28. 2.249 (1945).
- (165) WILSKA A.: J. gen. Microbiol. 1, 368 (1947).
- (166) SCHMIDT W. H.: Bull. Heth. Org. League of Nations 12, 259 (1945-46).
- (167) WELSCH H., RANDALL W. A. y KUNDSEN L.: J. Amer. Pharm. Ass. (Sci. Ed.) 35, 102 (1946).
- (168) PUTNAM, F. W. y NEURATH H.: J. Biol. Chem. 150, 263 (1943).
- (169) PUTNAM F. W. y NEURATH H.: J. Am. Chem. Soc. 66, 1.992 (1944).
- (170) LUNDGREN H. P. y O'CONNELL R. A.: J. Biol. Chem. 149, 183 (1943).
- (171) SCHMIDT K. H.: Z. Physiol. Chem. 277, 117 (1943).
- (172) MINSKY A. E. y PAULING L.: Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 22, 439 (1936).
- (173) YOUNG C. B. y COONS K. W.: loc. cit., p. 322.

OCULARES DE CUATRO LENTES, TIPO 2-2, CON SUPERFICIES ESFERICAS Y ASFERICAS

por J. CASAS Y J. LACASTA

PROPOSITO

El cálculo de sistemas ópticos es, en general, materia llevada muy en secreto en los medios científicos y, aunque alguna vez se hace pública la forma de un determinado sistema, si se verifica la comprobación de su funcionamiento, resulta, generalmente, que la publicación está falseada como lo están, asimismo, las reseñas de las patentes que se hacen. Por este motivo, aunque hemos hecho una concienzuda revisión bibliográfica sobre el tema que nos ocupa, nos remitimos a la obra de EGÜES M. y GIMÉNEZ-LANDY P. (1) y las patentes de la casa C. ZEISS (2), cuyos tipos de oculares reseñados han resultado falsos, sin excepción, poseyendo aberraciones intolerables.

Es, por tanto, nuestro propósito hacer un estudio detenido y sistemático de los cuatro tipos de oculares 2-2 con espesor de aire mínimo, con la esperanza de que ello nos permita, no sólo la materialidad de dejarlos satisfactoriamente terminados, sino de obtener, además, normas generales para el cálculo de sistemas ópticos cualesquiera como meta más ambiciosa.

Finalmente hacemos una introducción de superficies no esféricas, en los oculares corregidos con superficies esféricas, para juzgar de su comportamiento y utilidad en el caso que nos ocupa.

SISTEMATICA DE LOS CALCULOS OPTICOS

Hemos realizado los cálculos de marchas de nuestro trabajo con máquina de calcular eléctrica, por lo que nos hemos ajustado para el cálculo de aberraciones y de Sumas de SEIDEL a los procesos clásicos en este procedimiento de cálculo de CASAS J. (3) y HOPKINS H. H. (4). Las tablas trigonométricas empleadas son las de PETERS J. (5).

Para el cálculo de aberraciones y Sumas de Seidel, así como para poder realizar comprobaciones, hemos utilizado las siguientes marchas:

MARCHAS PARAXIALES. — 1.º Marcha de apertura.

2.º Marcha inversa de apertura.

3.º Marcha de apertura usando las constantes utilizadas en las marchas no paraxiales.

4.º Marcha del rayo principal de pupila, con las constantes de marchas no paraxiales.

MARCHAS EXTRAAXIALES. — 1.º De los rayos de campo: superior, inferior y principal.

2.º De apertura y principal, con índices modificados, para hallar la cromática de aumento.

3.º De los haces sagital y tangencial.

MARCHAS EN SUPERFICIES ASFÉRICAS. — Las hemos realizado según fórmulas y procedimientos propuestos por CASAS J. (6).

CÁLCULO DE LAS ABERRACIONES. — Las aberraciones las hemos calculado a partir de las marchas de rayos de la siguiente forma:

ESFÉRICA. — Deducida de las marchas de los rayos de apertura paraxial y no paraxial por la expresión Esfér. $= (s'_f)_p - (s'_f)_{n.p.}$.

CURVATURA DE IMAGEN. — Siendo I la intersección de los rayos de campo superior e inferior, esta aberración la medimos por la distancia de I al plano focal.

COMA. — Valorado por la distancia de I al rayo principal, paralelamente al plano focal. Si la curvatura de imagen tiende a cero, el valor del coma es el siguiente: Coma $= h_m - (h_s + h_i)/2$ donde las h son alturas de corte de los rayos correspondientes, con el plano focal.

ASTIGMATISMO. — Calculado según fórmulas de CASAS J. (3).

DISTORSIÓN. — Hallada por la fórmula

$$\text{Dist.} = (-f \operatorname{tg} u_o - h_m) \cdot 100 / (-f \operatorname{tg} u_o).$$

CROMÁTICA LONGITUDINAL. — En función de las abscisas paraxiales del foco para los índices n_c y n_f vale $L = s'_c - s'_f$.

CROMÁTICA TRANSVERSAL. — Siendo h_t y h_x las alturas de corte del rayo medio con el plano focal, para índices n_c , y $n_x = n_c + (n_f - n_c)$, y siendo $\operatorname{tg} \alpha = (h_t - h_x)/f$, la cromática transversal la valoramos por: $T = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \alpha$ expresado en minutos y segundos sexagesimales.

OCULARES DE CUATRO COMPONENTES TIPO 2-2 CON DISTANCIA DE AIRE MINIMA

Empezamos nuestro trabajo con vistas a realizar un estudio sistemático de los cuatro tipos de oculares 2-2 con espesor de aire mínimo (fig. 1), todos ellos de focal 100 mm., campo aparente de 50° y apertura 1:4.

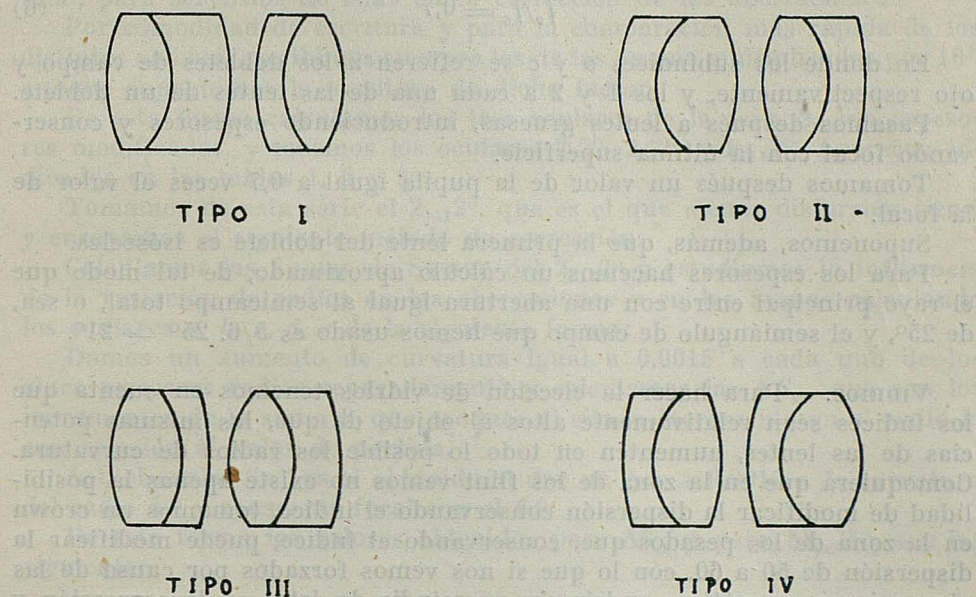


Fig. 1

Los cuatro tipos, correspondientes a ser las lentes convergentes la 1.^a y 4.^a, la 2.^a y 3.^a, la 1.^a y 3.^a ó la 2.^a y 4.^a, forman los oculares de las series 1, 2, 3, 4.

Primeramente calculamos los sistemas con lentes delgadas, sustituyéndolas luego por lentes equivalentes gruesas.

En el anteproyecto para lentes delgadas suponemos cada doblete corregido por sí, de cromatismo longitudinal y satisfaciendo la condición escalar de potencias.

Es decir, para cada uno de los dobletes de campo y ojo establecemos las condiciones:

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 \quad (1)$$

$$\varphi_1/v_1 + \varphi_2/v_2 = 0 \quad (2)$$

y además la potencia total:

$$\varphi = \varphi_o + \varphi_c \quad (3)$$

Hemos supuesto también que las relaciones de las focales de los dos sistemas parciales sean las siguientes:

$$f_o/f_c = 1,3 \quad (4)$$

$$f_o/f_c = 1 \quad (5)$$

$$f_o/f_c = 0,7 \quad (6)$$

En donde los subíndices *o* y *c* se refieren a los dobletes de campo y ojo respectivamente, y los 1 y 2 a cada una de las lentes de un doblete.

Pasamos después a lentes gruesas, introduciendo espesores y conservando focal con la última superficie.

Tomamos después un valor de la pupila igual a 0,7 veces el valor de la focal.

Suponemos, además, que la primera lente del doblete es isósceles.

Para los espesores hacemos un cálculo aproximado, de tal modo que el rayo principal entre con una abertura igual al semicampo total, o sea, de 25°, y el semiángulo de campo que hemos usado es 5/6. 25° \simeq 21°.

VIDRIOS.—Para hacer la elección de vidrios tenemos en cuenta que los índices sean relativamente altos al objeto de que, las mismas potencias de las lentes, aumenten en todo lo posible los radios de curvatura. Comoquiera que en la zona de los flint vemos no existe apenas la posibilidad de modificar la dispersión conservando el índice, tomamos un crown en la zona de los pesados que, conservando el índice, puede modificar la dispersión de 50 a 60, con lo que si nos vemos forzados por causa de las aberraciones cromáticas podríamos prescindir de éstas en la corrección y llevarla a cabo posteriormente con cambio de dispersión en el crown.

En definitiva, los vidrios que elegimos del catálogo de Parra Mantois son:

C	2060, crown.	D	2129, flint.
v	$= 60,2$	v	$= 28,9$
n_c	$= 1,62291$	n_c	$= 1,72722$
$n_f - n_c$	$= 0,01030$	$n_f - n_c$	$= 0,02498$
n_c	$= 1,61732$	n_c	$= 1,71458$
n_f	$= 1,62762$	n_f	$= 1,73906$
n_x	$= 1,63321$	n_x	$= 1,75220$

Conocidas las potencias pasamos al cálculo de los radios por medio de la fórmula:

$$\varphi = (n - 1) (1/r_1 - 1/r_2) \quad (7)$$

Teniendo en cuenta las condiciones anteriores calculamos los doce oculares de las cuatro series y hallamos las aberraciones de los mismos.

ESTUDIO DE LOS OCULARES DE LA SERIE "2" (SERIE M)

A la vista de las aberraciones de los oculares de las cuatro series tomamos los oculares de la serie 2, que en conjunto presentan menores aberraciones, y seguimos el siguiente procedimiento de corrección.

En general, empezamos por sacar la pupila para que la imagen sea real. Aumentamos espesores para evitar viñeteo del campo y para que los rayos trazados por el borde superior de la pupila atraviesen las lentes.

Calculamos las Sumas de SEIDEL de cada superficie del ocular, y la Suma total, para servirnos de ellas en la corrección de las aberraciones.

Por comodidad de escritura y para la comparación más rápida de los distintos valores, escribimos siempre los de las Sumas multiplicados por 10^3 , aunque suprimimos la escritura de dicho factor.

De esta forma calculamos los tres oculares de la serie 2, con espesores modificados, y tenemos los oculares $2_1^{2^\circ}$, $2_{11}^{2^\circ}$ y $2_{111}^{2^\circ}$. Aparecen indicados en las tablas 1, 2 y 3.

Tomamos de esta serie el $2_{111}^{2^\circ}$, que es el que menos distorsión tiene, y ensayamos el siguiente método de corrección.

Calculamos las Sumas de SEIDEL del $2_{111}^{2^\circ}$ y estudiamos la influencia de la variación de radios en las aberraciones y en las Sumas calculando los oculares a, b, c, d, e de la siguiente forma:

Damos un aumento de curvatura igual a 0,0015 a cada uno de los cinco primeros radios separadamente y calculamos las ΔS_{ik} , que son los incrementos de la suma S_i que produce el citado incremento en el radio k , con relación al valor de partida.

Así, el ocular "a" es el obtenido al dar un $\Delta c_5 = 0,0015$ a la curvatura del radio 5° y conservar focal con el 6° .

De esta forma los valores obtenidos para ΔS_{ik} y para $\delta S_{ik}/\delta c_k$ son los siguientes:

$$\Delta S_{ik} \cdot 10^3 = \begin{cases} 0,7878 & -1,0187 & -6,6956 & -4,8627 & 0,4302 \\ 3,3288 & -3,7388 & -8,8361 & -13,0651 & 1,3261 \\ 25,4938 & -14,8681 & -2,6449 & -15,5137 & 4,8397 \\ 14,5410 & 0,9630 & 2,7780 & -3,9260 & -1,0100 \\ 93,9116 & -50,0674 & 73,1576 & 36,8506 & 13,9106 \end{cases} \quad (8)$$

$$\delta S_{ik}/\delta c_k = \begin{cases} 0,5248 & -0,6791 & -4,4637 & -3,2418 & 0,0868 \\ 2,9192 & -2,4925 & -5,8707 & -8,7101 & 0,8841 \\ 16,9959 & -9,9054 & -1,7633 & -10,3427 & 3,2265 \\ 9,6940 & 0,6420 & 1,8520 & -2,6173 & -0,6733 \\ 62,6077 & -33,3783 & 48,7717 & 24,5671 & 9,2737 \end{cases} \quad (9)$$

Con los valores de Sumas y aberraciones dados por estos oculares podemos obtener unas gráficas, y averiguar unos valores para las Sumas que, por extrapolación, darían unas aberraciones próximas a la tolerancia.

En la fig. 2 se pueden observar los valores de la aberración esférica, del coma y de la distorsión, para los diferentes oculares, en función de las Sumas de SEIDEL correspondientes. De ellos deducimos los valores que asignamos a las Sumas para tales aberraciones. En cuanto al astigmatismo asignamos a S_3 el valor que alcanza en M_e , y para la curvatura de campo damos 0,15, que es el valor en torno al cual oscilan los de los diferentes oculares.

Tomamos, pues, los siguientes valores de S_i , multiplicados por 10^3 :

$$\begin{aligned} S_1 &= 10,00 \\ S_2 &= 5,00 \\ S_3 &= -17,78 \\ S_4 &= 150,00 \\ S_5 &= 500,00 \end{aligned} \quad (10)$$

Estas cantidades suponen unos valores de ΔS_i , que son:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= -29,79 \\ \Delta S_2 &= -26,24 \\ \Delta S_3 &= 25,49 \\ \Delta S_4 &= -4,02 \\ \Delta S_5 &= -115,69 \end{aligned} \quad (11)$$

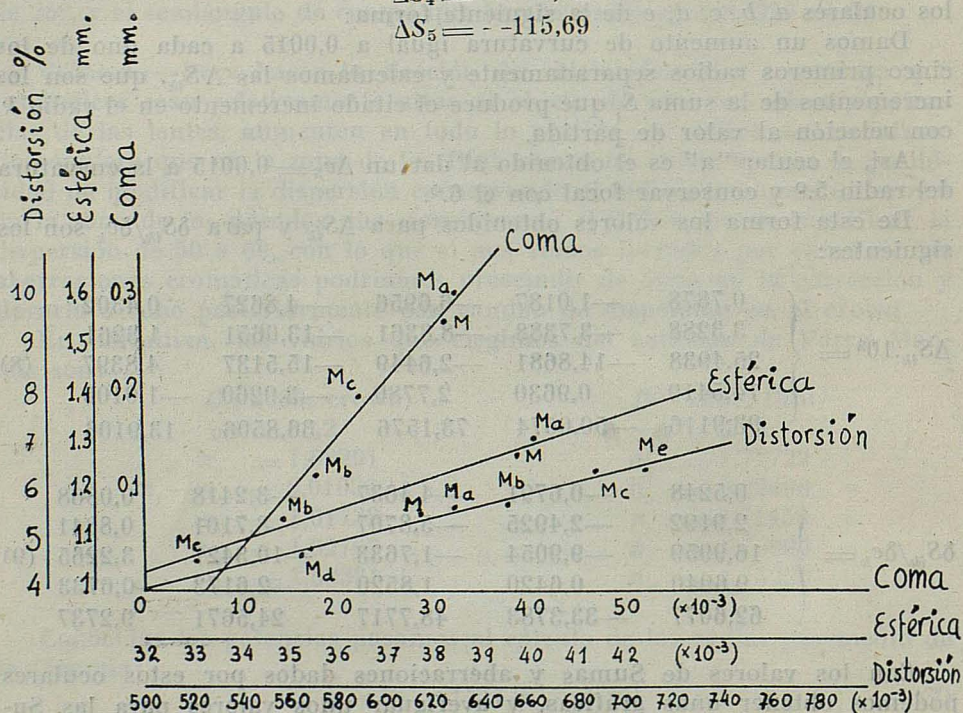


Fig. 2

Ahora establecemos el sistema de ecuaciones:

$$\Delta S_i = (\delta S_{ik} / \delta c_k) \Delta c_k \quad (12)$$

sumándose en el segundo miembro para los subíndices k .

Corresponden a las aberraciones de campo y eje en relación con las curvaturas de los cinco primeros radios, reservándose el sexto para conservar la focal del ocular.

Del sistema anterior podemos calcular los valores de las incógnitas Δc_k que nos darán los incrementos de curvatura que producen en el ocular estudiado, el $2_{111}2^\circ$, unos valores de los radios que dan un ocular cuyas Sumas de SEIDEL tendrán los valores que hemos impuesto.

Las soluciones del citado sistema son:

$$\begin{aligned} \Delta c_1 &= 0,0121 \\ \Delta c_2 &= 0,1593 \\ \Delta c_3 &= 0,0169 \\ \Delta c_4 &= -0,00896 \\ \Delta c_5 &= 0,4136 \end{aligned} \quad (13)$$

Estas soluciones matemáticas del problema no son viables porque darían unos oculares de radio pequeño, que serían inaceptables para el gran valor del campo que pretendemos.

Tratamos de ver después qué valor se puede dar a cada ΔS_i para que los incrementos de curvatura calculados supongan unos valores en los radios compatibles con los valores del campo que manejamos.

Y para eso damos incrementos a cada una de las sumas cada vez y calculamos por el límite máximo concedido a las curvaturas, el valor máximo que se podía pretender conseguir en cada ΔS_i , suponiendo que se corrigiese solamente esa Suma. Por el cálculo de la altura del rayo del borde superior en la segunda lente damos como máximo de curvatura permisible el valor de 0,01.

Observando los resultados de los cinco sistemas de ecuaciones, y teniendo en cuenta los valores de las curvaturas de las superficies de que partimos en el ocular $2_{111}2^\circ$, y los de los incrementos calculados en cada sistema, si imponemos la condición de que el máximo de curvatura permisible es 0,01, deducimos de los diferentes sistemas los máximos valores de ΔS_i , que son los siguientes:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= -0,0009792 \\ \Delta S_2 &= -0,001125 \\ \Delta S_3 &= 0,001328 \\ \Delta S_4 &= -0,004023 \\ \Delta S_5 &= -0,005569 \end{aligned} \quad (14)$$

Al ΔS_4 hemos podido darle el valor ya establecido, pero los demás incrementos han tenido que hacerse diez veces menores para que la convergencia de la segunda superficie sea menor que 0,01.

Con estos valores de ΔS_i , por el sistema (12) calculamos las Δc_i que producen simultáneamente dichas correcciones de las Sumas.

Los valores hallados son:

$$\begin{aligned}\Delta c_1 &= 0,0004020 \\ \Delta c_2 &= 0,007719 \\ \Delta c_3 &= 0,0006351 \\ \Delta c_4 &= -0,0002069 \\ \Delta c_5 &= 0,02167\end{aligned}\quad (15)$$

Por tanto, es el r_2 el que limita el valor de la corrección.

De esta forma los valores finales de las curvaturas y de las correcciones posibles son:

$$\begin{aligned}\Delta c_1 &= 0,00004785 \\ \Delta c_2 &= 0,0009188 \\ \Delta c_3 &= 0,00007560 \\ \Delta c_4 &= -0,00002462 \\ \Delta c_5 &= 0,002580\end{aligned}\quad (16)$$

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= -0,0001165 \\ \Delta S_2 &= -0,0001339 \\ \Delta S_3 &= 0,0001580 \\ \Delta S_4 &= -0,0004788 \\ \Delta S_5 &= -0,0006629\end{aligned}\quad (17)$$

Por el procedimiento anterior se halla poca posibilidad de disminuir en conjunto las aberraciones, por lo cual pusimos en práctica el siguiente:

Prescindiendo de la aberración esférica y de la curvatura de campo, damos a las sumas correspondientes a las otras aberraciones los valores que deseamos tener, es decir:

$$\begin{aligned}S_2 &= 0,02 \\ S_3 &= -0,03 \\ S_5 &= 0,56\end{aligned}\quad (18)$$

Las ecuaciones correspondientes a las ΔS no anuladas dan un sistema con más incógnitas que ecuaciones, que tiene, por tanto, infinitas soluciones.

Dejamos dos radios fijos, lo cual supone anular los Δc_i correspondientes, y hallamos los restantes Δc_i que producen las ΔS_i asignadas.

Esto lo hacemos con todas las combinaciones posibles y así vemos la combinación que da los menores Δc_i , lo que en resumen es hallar los radios más sensibles para las aberraciones y sumas estudiadas.

Vistos los resultados de los diez sistemas de ecuaciones, el sistema que da Δc_i de valores menores es el que anula Δc_4 y Δc_5 .

Sin embargo, para que resulte una curvatura aceptable hay que tomar $1/30$ de los Δc_i hallados, con lo cual éstos toman los valores:

$$\begin{aligned}\Delta c_1 &= 0,0005370 \\ \Delta c_2 &= 0,0008969 \\ \Delta c_3 &= -0,0001136\end{aligned}\quad (19)$$

Como esto nos ha llevado lejos de la verdadera búsqueda de las soluciones del sistema (12), ya que la limitación impuesta a la curvatura de los radios solamente nos ha permitido variarlos una pequeña cantidad en la dirección de corrección de las aberraciones, calculamos la Δc_4 y Δc_5 , de modo que si actuasen ellas solamente produjesen la misma variación en S_2 y S_3 que la que hemos podido obtener con los otros radios, es decir, $1/30$ del valor primeramente propuesto.

Así hallamos:

$$\begin{aligned}\Delta c_4 &= 0,00008444 \\ \Delta c_5 &= 0,0004079\end{aligned}\quad (20)$$

Con estos valores los incrementos de las sumas resultan:

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= 0,00002287 \\ \Delta S_2 &= -0,0007499 \\ \Delta S_3 &= 0,0008852 \\ \Delta S_4 &= 0,005076 \\ \Delta S_5 &= 0,004001\end{aligned}\quad (21)$$

Ahora los valores de las curvaturas serán:

$$c_i + \Delta c_i$$

siendo c_i la curvatura correspondiente en el ocular $2_{111}2^\circ$, es decir:

$$\begin{aligned}c_1 &= 0,0021496 \\ c_2 &= 0,0099782 \\ c_3 &= -0,0091948 \\ c_4 &= 0,0064413 \\ c_5 &= -0,0059490\end{aligned}\quad (22)$$

que corresponden a unos valores de los radios:

$$\begin{aligned} r_1 &= 465,19 \\ r_2 &= 100,22 \\ r_3 &= -108,76 \\ r_4 &= 155,25 \\ r_5 &= -168,10 \end{aligned} \quad (23)$$

El estado de corrección conseguido con este procedimiento es bastante deficiente debido, sin duda, a que el sistema (12) de ecuaciones establecido para las ΔS_i en función de las ΔS_k no es riguroso, ya que dejamos una variable, r_6 , para conservar la focal del sistema, la cual no aparece reflejada en el sistema de ecuaciones con su indudable influencia. Además, el cálculo de las $\delta S_{ik} / \delta c_k$ no es exacto por idéntica razón y por ser variable dentro de las Δc_k consideradas.

Por estas causas prescindimos del procedimiento anterior y pensamos en un procedimiento más directo de corrección, que se pueda deducir del estudio de las Sumas de SEIDEL y de la contribución de cada superficie en la aberración total.

CORRECCIÓN DE LOS OCULARES DE LA SERIE M. — Observando las sumas del ocular 2_{111}^{20} , o sea el M, que se indican más adelante, se ve, disponiendo simultáneamente del cálculo de la marcha de rayos, que la aberración más importante es el coma. Y al observar la contribución de cada superficie a esta aberración, por la S_2 correspondiente, se ve que la tercera superficie es la que da mayor contribución.

Ocular 2_{111}^{20} (M)

r	620,10	110,12	-110,12	157,31	-157,31	-638,10
d	15	30	0,2	30	15	
S_1	0,02	-1,51	29,98	-0,01	-3,89	15,20
S_2	0,54	-7,39	35,87	-0,75	-7,44	10,42
S_3	11,54	-36,13	42,93	-54,52	-14,23	7,14
S_4	15,63	-7,78	80,25	56,18	-5,45	15,19
S_5	584,12	-214,64	147,41	121,14	-37,64	15,30
L	3,64	-18,02	14,42	-0,44	-18,38	18,25
T	78,35	-88,05	17,26	31,90	-35,16	12,51

Por tanto, aumentamos el valor absoluto del tercer radio hasta un valor de $r_3 = 130$.

Necesitamos entonces sacar la pupila y pasar a focal $f = 100$ modificando el último radio; pero con esta operación aumenta el coma y la distorsión.

Realizado un estudio de la influencia de los valores del último radio en los valores del coma y de la distorsión pudimos fijar el valor de r_6 más conveniente. Pasando finalmente a focal $f = 100$ conseguimos el M_{10} , que es el ocular corregido de esta serie.

En la tabla 9 aparecen los valores de las aberraciones de este ocular.

CORRECCIÓN DE LOS OCULARES DE LA SERIE X. — Estos oculares corresponde a los denominados serie 1 anteriormente.

Las operaciones que hemos realizado para corregir un ocular de esta serie son las siguientes:

Tomamos en principio el ocular 1_{11} de esta serie y, tomando como modelo el M_{10} , damos los mismos valores de $n'u'$ en las superficies $3.^a$, $4.^a$, $5.^a$ y $6.^a$, y tenemos el ocular X_0 , tabla 10.

La gran contribución a las aberraciones de la $1.^a$ superficie hace preciso aumentar mucho de radio dicha superficie. Aumentamos también la convergencia de la tercera superficie y los radios r_4 y r_5 .

Con estas modificaciones queda r_6 demasiado pequeño, por lo cual introduce muchas aberraciones. Se hace preciso, pues, aumentarlo, y compensamos la variación de la focal con los radios r_3 y r_4 .

Observamos que la primera superficie produce valores excesivamente grandes de S_5 , por lo que estudiamos la posibilidad del ocular con valores negativos del primer radio. Para ésto proyectamos un ocular en el que siendo el primer radio negativo y teniendo los siguientes los valores a que habíamos llegado anteriormente, adopta r_6 un valor muy grande, por lo cual el ocular pasa a una focal de valor $f = 118,7$. Modificados los radios para ajustar el ocular a focal $f = 100$, calculamos las aberraciones con marchas de rayos y comprobamos son grandes, demostrándonos las Sumas de SEIDEL que las principales causantes de ello son las superficies $3.^a$ y $4.^a$. Los datos de este ocular, X_9 , están en la tabla 11.

Aumentamos después r_3 y r_4 , así como los espesores, y adelantamos además la posición de la pupila, para poder pasar luego el ocular a focal $f = 100$.

Se comprueba que no dan resultado estos valores negativos de r_1 porque obligan a forzar los radios posteriores con la consiguiente repercusión excesiva en los valores de las aberraciones que introducen dichos radios.

Con el aumento de r_4 y la disminución de r_5 se hace posible un acortamiento del radio r_3 , con lo cual mejoran las sumas S_3 , S_4 y S_5 , pero no así el valor de S_2 , como puede verse en el ocular X_{14} , tabla 12.

Se hace, pues, necesario pasar a valores del primer radio que sean positivos. Si éste es de poca curvatura se comprueba que los radios siguientes no pueden corregir el ocular, pues como unos u otros deben

ser entonces de gran curvatura, descompensan extraordinariamente las sumas.

Aumentando el valor de la curvatura del primer radio c_1 , y disminuyendo c_4 y c_6 , se encuentra posibilidad de corregir la distorsión y el coma con el r_5 , lo que sucede en el ocular X_{22} , tabla 13.

Sin embargo, las marchas de rayos no confirman la buena corrección del ocular, como era de prever dados los reducidos valores de las Sumas de SEIDEL que se habían conseguido.

Se comprueba que son las grandes incidencias de los rayos en la 5.^a superficie las que originan el hecho de que las Sumas de SEIDEL dejen de ser indicativos del estado de aberración del ocular. Este hecho ocurre para unas u otras aberraciones y sumas en tanto son grandes las incidencias en alguna superficie.

Aumentando convenientemente r_5 , y reduciendo las sumas con los restantes radios, se llevan también las aberraciones a valores reducidos y el ocular queda corregido. (Véase ocular X_{28} , tabla 14).

Se encuentra un valor aproximado de $\sin i = 0,5$ que señala un máximo de los ángulos de incidencia permisibles para las superficies de este ocular.

CORRECCIÓN DE LOS OCULARES DE LA SERIE Y. — Son los correspondientes al tipo 4.

Puesto que tenemos estudiados los dobletes de eje y campo que entran en este ocular, y que son el 1.^o y el 2.^o de los dobletes que entran en los de las series M y X respectivamente, tomamos como primer doblete el del ocular corregido M_{10} , y en cuanto al segundo probamos los de los últimos oculares de la serie X , estudiando qué radios 4.^o y 5.^o son los que más convienen a esta nueva estructura.

Acoplamos, pues, el primer doblete del ocular M_{10} y el segundo del X_{26} . Calculadas las sumas totales para este ocular se encuentran valores del mismo orden que los hallados en los oculares anteriores ya corregidos, y las marchas de rayos indican que las aberraciones del ocular están en tolerancia.

Para completar el estudio de la influencia de los radios r_4 y r_5 en la corrección del ocular, aumentamos el primero conservando focal con el segundo y observamos que el ocular empeora. Queda, pues, como ocular corregido de esta serie el proyectado en primer lugar, es decir, el Y_1 . (Tabla 15).

El resultado anterior indica que los valores de las sumas de tercer orden se mantienen aproximadamente iguales para los oculares corregidos de estos tipos que estudiamos.

CORRECCIÓN DE LOS OCULARES DE LA SERIE Z. — Son los correspondientes al tipo 3.

Ensayamos en primer lugar el acoplamiento de un doblete de ojo de la serie X y uno de campo de la serie M . Los órdenes de las sumas indican valores altos de S_5 y de T , así como de S_2 . (Ocular Z_1 , tabla 16).

Estudiamos a continuación una configuración del ocular análoga a la del Y_1 corregido. Pusimos los radios de las tres primeras superficies externas análogos a los del Y_1 , aunque compensando en la relación n/n' los valores de los radios; y las superficies internas como las del Y_1 , pero cambiadas de signo. El radio de la cuarta superficie origina valores de S_2 y S_3 negativos, siendo S_3 y S_5 grandes en valor absoluto (Véase ocular Z_2 , tabla 17). Aumentamos r_4 y se produce la variación deseada y prevista, es decir: S_2 pasa a ser positiva, S_3 se hace menos negativa y disminuye S_5 . Sin embargo, S_3 sigue siendo muy negativa y la disminución de S_5 es pequeña.

A la vista de los resultados anteriores volvemos a tomar el primer doblete del ocular que estudiamos primeramente, en el que la contribución de r_1 en S_5 es menor que en el ocular actual, y en que r_2 introduce mayores correcciones negativas. Aumentamos los valores absolutos de r_4 y r_5 para que S_3 sea menos negativa. Sin embargo, con estos ajustes el valor de r_6 debe hacerse muy pequeño, por lo que se hace necesario aumentar el valor de r_4 . Finalmente, para disminuir los valores de S_2 y de S_5 disminuimos el valor de r_5 .

El cálculo de las sumas muestra que se hallan todas en estado aceptable y equilibrado, es decir, se hallan todas cerca de los mínimos valores que se obtenían separadamente cuando el ocular no estaba en corrección. El cálculo de las aberraciones demuestra, además, el buen estado de las mismas. Tenemos, así, el ocular Z_7 de la tabla 18.

La corrección de las aberraciones de este ocular se ha conseguido exclusivamente por variaciones de los radios deducidas de los valores de las sumas, sin necesidad de hacer marchas de rayos en ningún ocular de la serie estudiada a excepción de una marcha de rayo principal en el ocular Z_5 .

* * *

Contamos, pues, con los oculares corregidos M_{10} , X_{28} , Y_1 y Z_7 , para los cuales hacemos marchas de rayos a 10° y 25° , y cuyos resultados, juntamente con los hallados para 21° de semicampo, se hallan en las tablas 19, 20, 21 y 22 respectivamente.

Con estos resultados dibujamos las curvas de las figuras 3, 4, 6 y 7 que permiten observar gráficamente las aberraciones de dichos oculares en función del campo.

INTRODUCCION DE SUPERFICIES NO ESFERICAS

Una vez que hemos llegado a un estado de corrección de los oculares con superficies esféricas, que consideramos imposible de mejorar con los mismos parámetros de definición del sistema, introducimos en ellos superficies no esféricas para estudiar su comportamiento.

La introducción de superficies asféricas la hacemos en las superficies libres pensando que las operaciones técnicas de centrado y ajuste, en las superficies de pegado, presentan gran dificultad; por tanto, ponemos dichas superficies en la 1.^a, 3.^a, 4.^a y 6.^a del ocular.

Respecto al tipo de superficie, debe, naturalmente, ser de revolución y tener como esfera osculatriz en el vértice la esfera del sistema corregido, para no modificar la focal. Bajo estas premisas, la superficie asférica no introducirá otra modificación que la variación de las curvaturas principales de la onda fuera del eje y pensamos, por tanto, como cosa más sencilla, para observar el efecto, introducir una cuádrica intermedia, es decir, una *parábola* que separa la familia de elipses e hipérbolas con la misma curvatura en el vértice.

Se han hecho las marchas de aberraciones a 21° de campo para ver el efecto en los cuatro oculares, dados como definitivos con superficies esféricas, y en las tablas 19, 20 y 22 se detallan los resultados del cálculo de todas las aberraciones.

De la observación de las citadas tablas se deducen importantes consecuencias.

En primer lugar se ve, que el poner parábola en las superficies 1 y 6 no modifica, prácticamente, en nada el estado de corrección en ninguno de los cuatro oculares con respecto a las siete aberraciones que se calculan.

Respecto a la modificación que introducen en el estado de corrección la sustitución de las superficies 3.^a y 4.^a, se ve que en todos los oculares operan del mismo modo.

En cuanto a la aberración esférica, se observa una disminución en todos los oculares. El coma se hace en todas menos positivo con disminución. La focal sagital sufre desplazamientos en sentido positivo, pero más fuertemente los sufre también en sentido positivo la tangencial. En cuanto a la distorsión se observa una disminución considerable en todos ellos. La curvatura de imagen, como en el caso de las esféricas, sigue a la focal tangencial, desplazándose, por tanto, hacia la parte positiva. La cromática de aumento sufre ligeras modificaciones pero sin que pueda predecirse el sentido.

En vista de esta actuación general, sacamos en conclusión la tendencia a sobrecorregir las curvas focales y la curvatura, pero no la esférica,

y a subcorregir la distorsión y el coma con mayor intensidad en la 3.^a superficie, sin duda por ser menor el radio de curvatura.

Comparando estos resultados con las consecuencias de haber conducido la corrección de los cuatro oculares por medio de las Sumas de SEIDEL, se concluye que el efecto de una superficie no esférica es el mismo que el de aumentar el radio de curvatura de la esfera.

Por tanto, en oculares M , Y , Z , como las curvas de aberraciones de la focal tangencial y el coma no están en la parte negativa, el poner superficies asféricas las trasladaría más a la derecha y empeoraríamos su estado de corrección.

Únicamente, si se tiene un ocular en un estado tal que su focal tangencial sea muy negativa, estando en valores aceptables las demás aberraciones, se podría introducir la superficie asférica correspondiente que solamente produjese una traslación de la curva de astigmatismo tangencial sin producir sensible aumento de las demás aberraciones.

Solamente en estos oculares hemos encontrado el caso del Z_2 y Z_3 en que eran muy negativos los valores de Δt , pero en estos oculares no teníamos buenos valores de las otras sumas S_2 ó S_5 .

Por tanto, sería contraproducente en los oculares M , Y , Z el poner superficies esféricas. Pues al ponerlas en el estado actual en que los oculares están corregidos, por las razones anteriores, se descorregirían. Y en los oculares de su misma serie y número de orden anterior tampoco aparece alguna que justifique tal operación.

En cambio, el ocular X_{28} , que es el mejor de todas las series, puede ser que admita una superficie asférica, la cuarta, pues, conservándose el valor del coma, al estar la focal tangencial y la curvatura muy próximas al eje Y , o sea, poco positivas, un desplazamiento a mayores valores positivos de Δt y curvatura, si se conserva el coma, mejorarán incluso el ocular, pues le daría una curvatura positiva, que se ajusta mejor con una curvatura de igual sentido que tienen los objetivos.

El uso de las asféricas sería muy útil en el caso de tener oculares con los radios grandes y en donde solamente fuesen molestas la focal tangencial y curvatura de campo por ser muy negativas. Entonces una superficie asférica que se limitase a variar positivamente las aberraciones negativas citadas corregiría un ocular manteniendo grandes radios de las superficies, lo que sería útil para tener grandes campos sin viñeteos. A nosotros no se nos ha presentado este caso, pues las aberraciones, primeramente muy altas, han ido disminuyendo paulatinamente hasta el estado de corrección sin habernos encontrado en las condiciones requeridas citadas anteriormente.

Con esas premisas se ha hecho el estudio completo con parábolas en la 4.^a superficie en los oculares X_{28} e Y_2 , que tienen las curvas focales en estado de subcorrección y el coma en franca sobrecorrección, figurando los resultados del cálculo en las tablas 20 y 22.

Las curvas de aberración de las figuras que siguen indican claramente que se cumplen las previsiones anteriormente hechas. (Figuras 5 y 9).

CONCLUSIONES

1.^a Ante nuestra desorientación para encontrar una sistemática en la corrección de estos oculares, hemos comenzado por buscar una dependencia entre la variación de las potencias de los dos dobletes y el estado de corrección, lo que no ha sido encontrado ni ha parecido camino viable, por lo que se ha desistido de continuarlo.

2.^a Se ha introducido el método de utilizar las Sumas de SEIDEL en los oculares del tipo M y, por medio de variaciones diferenciales y tanteos se ha llegado, más bien que a corregir por el método de las Sumas, a corregir por tanteos para ver cuál era el valor de las Sumas que correspondía al mejor estado de corrección, lo cual se consiguió en el ocular M_{10} .

3.^a A partir de este estudio se sospechó que los cuatro tipos de oculares en cuestión deberían tener aproximadamente las mismas Sumas de SEIDEL para quedar corregidos, sospecha que prácticamente se ha confirmado. En este caso los valores oscilan alrededor de:

$$S_1 = 33 \cdot 10^{-3}$$

$$S_2 = 15 \cdot 10^{-3}$$

$$S_3 = 60 \cdot 10^{-3}$$

$$S_4 = 115 \cdot 10^{-3}$$

$$S_5 = 630 \cdot 10^{-3}$$

$$L = 0,13 \cdot 10^{-3}$$

$$T = 8 \cdot 10^{-3}$$

4.^a También del mismo estudio se sacó en conclusión que, fijado el tipo de sistema, es posible arrancar de cualquier distribución de potencias y radios y que el conducir las Sumas a los valores previstos por medio de marchas paraxiales, conduciría a su vez a la corrección definitiva con campos y aperturas finitas, lo cual también ha tenido confirmación práctica con la excepción que se señalará en la conclusión 5.^a

5.^a En el ocular X , después de ligeros tanteos por medio de marchas paraxiales, se consiguió llevar las Sumas a los valores previstos, pero con la sorpresa de que el estado de corrección se apartaba extraordinariamente de lo previsible. Un detenido estudio de la marcha de rayos en el ocular X_{22} nos hizo pensar que el comportamiento anómalo pudiera proceder de las fuertes incidencias que se encuentran en la superficie quinta que se elevan a $51^{\circ},45$ grados. En efecto, en cuanto dichas incidencias se modificaron bajando al orden de 30° se vio que el estado de corrección comenzaba a obedecer fielmente a los valores de las Sumas.

6.^a En base a lo que antecede en la conclusión 4.^a, se proyectó el ocular Y tomando, por comenzar de algún modo, el primer doblete del M_{10} y el segundo doblete del X_{26} . Encontrándonos con la gran sorpresa de que

las Sumas de SEIDEL tenían los valores de corrección y que el sistema efectivamente estaba corregido como se confirmó en la primera marcha de rayos.

7.^a Con estas premisas se consiguió fácilmente el ocular Z sin más que llevar las sumas a sus valores teniendo en cuenta las incidencias.

8.^a En los cuatro oculares corregidos se han introducido superficies parabólicas para ver el efecto que producen y asimismo si era posible la mejora. Dicha introducción se ha hecho en los radios libres 1.^o, 3.^o, 4.^o y 6.^o, llegándose a la conclusión de que la sustitución en radios grandes del orden de varias veces la focal no tiene la más leve acción sobre las aberraciones.

En las superficies 3.^a y 4.^a se nota una fuerte acción provocando variaciones hacia valores positivos en las dos focales astigmáticas, sobre todo en la tangencial y curvatura de imagen, pero no en la aberración esférica, y una tendencia hacia valores negativos para el coma. La distorsión también disminuye notablemente.

9.^a La superficie asférica parece particularmente interesante en el caso de que no conduciendo el sistema a curvaturas exhaustivamente pequeñas quede con gran subcorrección en el astigmatismo y curvatura de imagen, como se ha confirmado en los oculares X_{28} e Y_2 .

10. Sobre el uso de superficies asféricas, parece arriesgado a partir del estudio realizado sacar conclusiones de mayor alcance. Si bien parece previsible su gran utilidad como parece deducirse de un atento estudio comparativo de los oculares Y_1 e Y_2 , toda vez que el Y_2 , con radios interiores mayores, da un estado de subcorrección que se modifica, con el empleo de la cuádrica en la cuarta superficie, en el sentido indicado, pero con una disminución zonal en el coma que hace de todo punto previsible el llegar con este ocular a cubrir un campo de 60° en buen estado de corrección, estudio que continuaremos en trabajos posteriores.

las Sumas de Senos tienen los valores de corrección y que el sistema elec-
tivamente está corregido como se confirma en la primera muestra de

7. Con estas premisas se consiguió fácilmente el ocular X sin más
que hacer las sumas a los valores contenidos en cada una de las

8. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

M_{10}	IV	8"	4'	0'	4'	8'	minutas	M_{10}
	III	16	8	0	8	16	%	
	II	8	4	0	4	8	mm.	

9. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

10. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

11. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

12. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

13. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

14. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

15. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

16. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

17. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

18. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

19. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

20. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

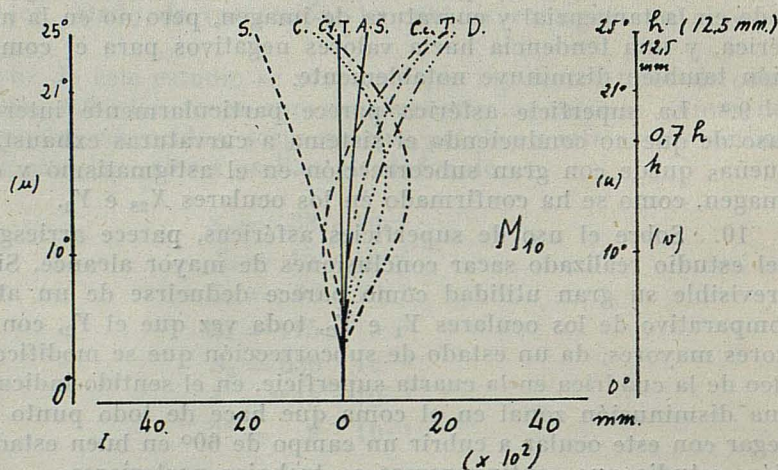
21. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

22. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

23. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

24. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la

25. En los casos anteriores corregidos se han introducido superficies
parabólicas para dar el efecto que producen y así mismo es posible la



Esférica (II, v) _____
Coma (I, u)
 $\Delta s, \Delta t$ (II, u) _____
Curvatura de campo (II, u)
Distorsión (III, u)
Cromatismo T (IV, u)

Fig. 3

X_{28}	IV	8'	4'	0'	4'	8'	minutos	X_{28}
	III	16	8	0	8	16	%	
	II	8	4	0	4	8	mm.	

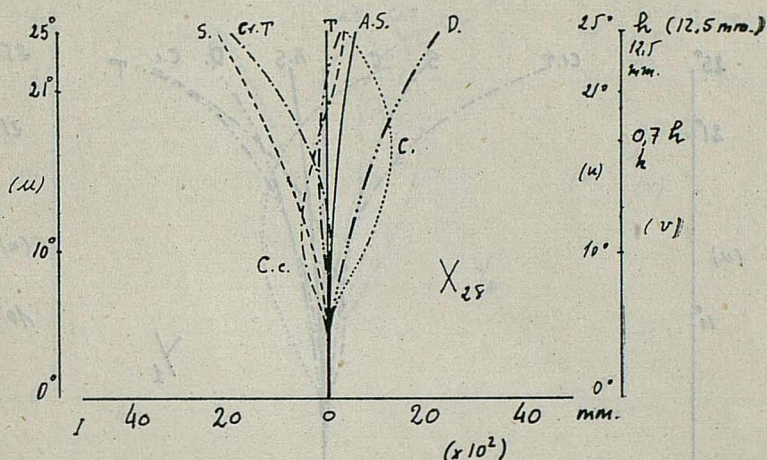


Fig. 4

X_{28}	IV	8'	4'	0'	4'	8'	minutos	X_{28}
r_4 asférica	III	16	8	0	8	16	%	r_4 asférica
	II	8	4	0	4	8	mm.	

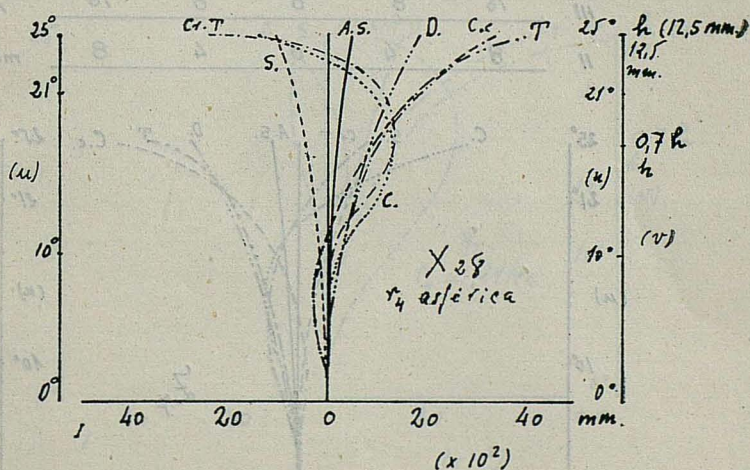


Fig. 5

Y_1

IV	8'	4'	0'	4'	8'	minutos
III	16	8	0	8	16	%
II	8	4	0	4	8	mm.

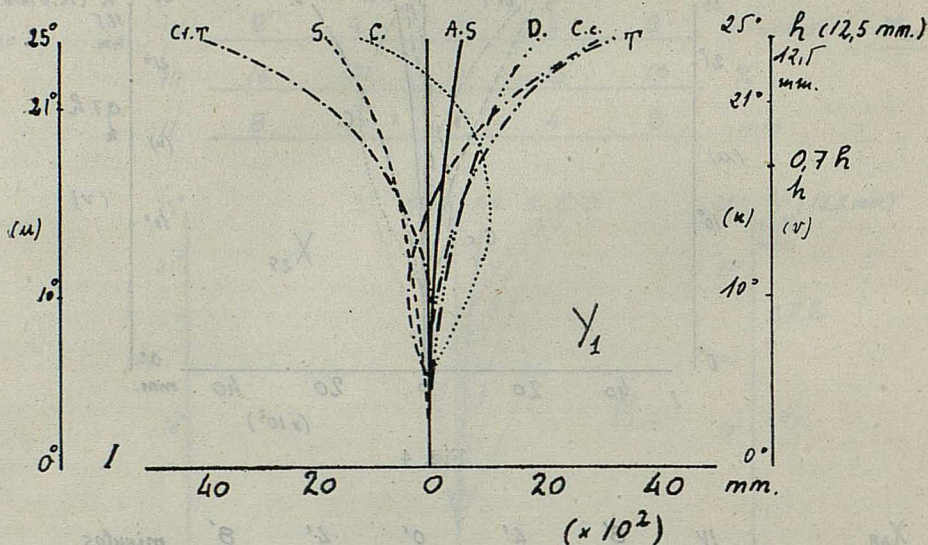


Fig. 6

Z_7	IV	8'	4'	0'	4'	8'	minutos	Z_7
	III	16	8	0	8	16	%	
	II	8	4	0	4	8	mm.	

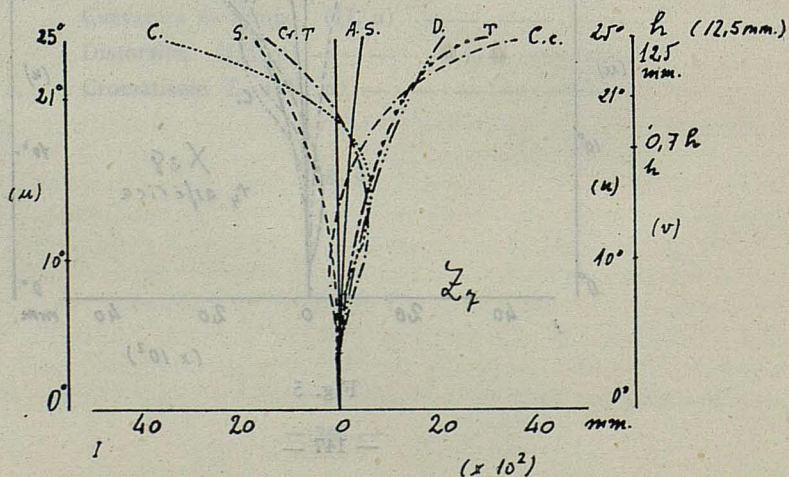


Fig. 7

OCULARES DE CUATRO LENTES, TIPO 2-2, CON SUPERFICIES ESFERICAS Y ASFERICAS

Y_2	IV	8'	4'	0'	4'	8'	minutos	Y_2
	III	16	8	0	8	16	%	
	II	8	4	0	4	8	m.m.	

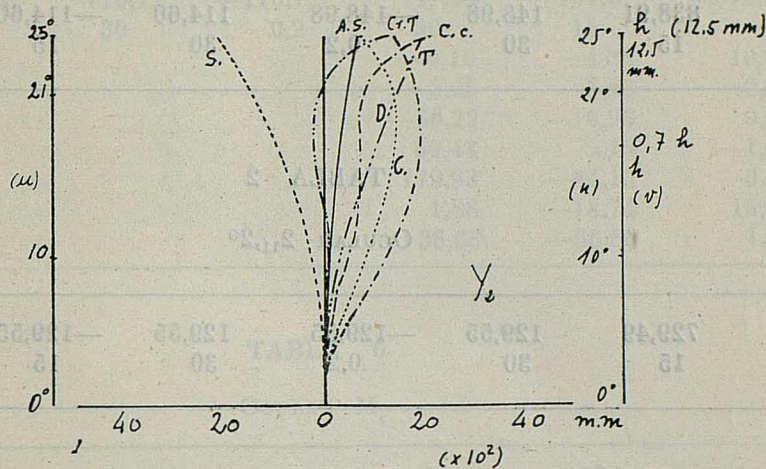


Fig. 8

Y_2	IV	8'	4'	0'	4'	8'	minutos	Y_2
r_4 asférica	III	16	8	0	8	16	%	r_4 asférica
	II	8	4	0	4	8	m.m.	

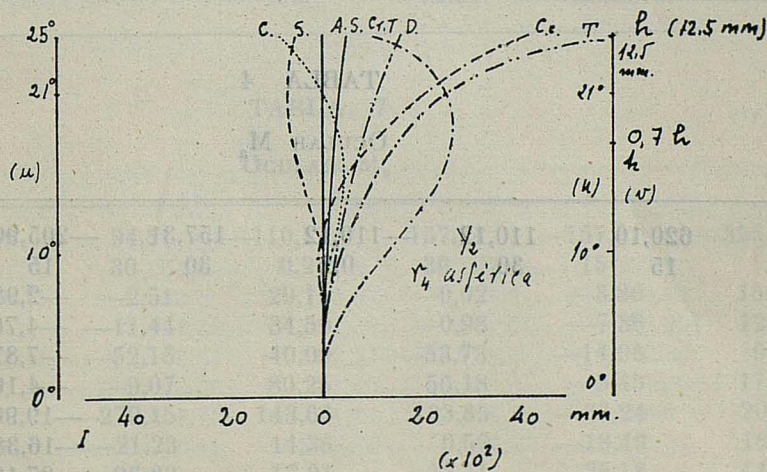


Fig. 9

TABLA 1

OCULAR $2_{1,2}^0$

r	838,91	148,98	-148,98	114,60	-114,60	-504,00
d	15	30	0,2	30	15	

TABLA 2

OCULAR $2_{11,2}^0$

r	729,49	129,55	-129,55	129,55	-129,55	-553,20
d	15	30	0,2	30	15	

TABLA 3

OCULAR $2_{111,2}^0$

r	620,10	110,12	-110,12	157,31	-157,31	-638,10
d	15	30	0,2	30	15	

TABLA 4

OCULAR M_a

d	620,10	110,12	-110,12	157,31	-205,90	-751,66
r	15	30	0,2	30	15	
S_1					-2,98	14,62
S_2					-4,76	9,06
S_3					-7,87	5,62
S_4					-4,16	12,90
S_5					-19,90	11,47
L					-16,38	17,94
T					27,10	11,12

TABLA 5

OCULAR M_b

r	620,10	110,12	-110,12	127,28	-157,31	4.870,83
d	15	30	0,2	30	15	
S_1				-0,16	-4,38	10,98
S_2				-3,08	-8,63	0,87
S_3				-60,22	-16,98	0,07
S_4				69,43	5,45	-1,99
S_5				179,93	-44,13	-0,15
L				1,88	-18,74	15,59
T				36,68	-36,88	1,24

TABLA 6

OCULAR M_c

r	620,10	110,12	-131,91	157,31	-157,31	-310,45
d	15	30	0,2	30	15	
S_1			17,64	-0,07	-3,43	20,45
S_2			13,88	-1,83	-6,36	23,57
S_3			10,92	-47,64	-11,78	27,17
S_4			67,00	56,18	-5,45	31,23
S_5			61,31	222,64	-31,91	67,32
L			12,08	1,34	-18,00	21,06
T			9,50	34,88	-33,35	24,28

TABLA 7

OCULAR M_d

r	620,10	94,51	-110,12	157,31	-157,31	-555,85
d	15	30	0,2	30	15	
S_1		-2,51	29,19	-0,02	-3,86	15,94
S_2		-11,44	34,59	-0,98	-7,36	12,16
S_3		-52,15	40,99	-53,73	-14,06	9,28
S_4		-9,07	80,25	56,18	-5,45	17,44
S_5		-279,15	143,66	133,85	-37,24	20,39
L		-21,23	14,35	0,59	-18,43	18,71
T		-96,83	17,01	32,41	-35,18	14,27

TABLA 8

OCULAR M_e

r	321,27	110,12	-110,12	157,31	-157,31	30783,01
d	15	30	0,2	30	15	
S_1	0,18	-1,04	34,58	-0,03	-3,98	10,86
S_2	2,21	-5,31	43,25	1,29	-7,66	0,79
S_3	27,25	-27,15	54,09	-57,31	-14,72	0,06
S_4	30,17	-7,78	80,25	56,18	-5,45	15,19
S_5	707,64	-178,77	168,02	50,39	-38,78	1,10

TABLA 9

OCULAR M_{10}

r	595,75	105,79	-124,89	151,13	-151,13	-403,51
d	14,41	28,82	0,19	28,82	14,41	
$Esf.$	Coma	Δs	Δt	Curv.	Dist.	Cr.T.
1,07	0,059	-2,48	2,24	1,58	5,91	1,54

TABLA 10

OCULAR X_o

r	129,55	-129,55	-729,49	729,49	129,55	-93,74
d	30	15	0,2	15	30	
S_1	2,65	-2,69	2,89	-0,90	0,01	45,21
S_2	17,09	-2,70	-6,63	5,34	0,04	106,99
S_3	109,97	-2,70	15,18	-31,77	0,45	253,19
S_4	68,21	-6,61	13,29	13,29	-6,61	94,27
S_5	1146,64	-9,34	-65,17	109,82	-67,84	822,26
L	7,65	-18,74	12,17	-7,41	-5,40	12,85
T	49,26	-18,78	-27,86	44,04	-59,43	30,40

TABLA 11

OCULAR X_9

r	-1000,00	-129,55	-140,00	180,28	155,33	-482,00
d	30,00	15,00	0,2	15	30	
S_1	-0,01	-0,88	13,67	-0,10	0,02	11,50
S_2	0,16	-0,64	11,22	-1,95	0,29	9,15
S_3	-4,54	-0,46	9,21	-39,40	4,64	7,27
S_4	-8,84	-6,61	69,24	53,77	-5,52	18,33
S_5	374,82	-5,11	64,40	290,69	-14,10	20,36
L	-0,99	-15,46	25,91	4,15	-3,14	8,20
T	27,79	-11,16	21,27	83,94	-50,80	6,52

TABLA 12

OCULAR X_{14}

r	-926,44	-73,43	-100,00	146,00	74,12	-524,18
d	28,34	8,50	0,57	8,50	28,34	
S_1	-0,01	-5,25	36,36	-0,13	-0,19	17,32
S_2	0,19	-7,37	36,94	-2,65	-1,09	8,99
S_3	-4,98	-10,34	37,53	-56,15	-6,27	4,67
S_4	-9,54	-11,67	96,94	66,40	-11,56	16,86
S_5	379,96	-30,88	136,60	216,68	-102,13	11,18
L	1,07	-27,83	35,90	3,82	-14,92	9,28
T	28,02	-39,05	36,47	80,71	-85,48	4,82

TABLA 13

OCULAR X_{22}

r	620,00	-73,00	-140,00	146,00	56,00	-232,45
d	28,34	8,50	0,57	8,50	28,34	
S_1	0,2	-6,45	16,08	-0,14	-1,97	24,62
S_2	0,52	-9,75	6,11	-2,69	-9,71	26,34
S_3	11,07	-14,74	2,32	-50,17	-47,84	28,19
S_4	14,25	-11,74	69,24	66,40	-15,30	38,02
S_5	541,20	-40,02	27,21	302,08	-311,20	70,84
L	1,60	-28,46	26,13	4,46	-22,77	10,62
T	34,19	-43,02	9,93	83,01	-112,25	11,36

TABLA 14

OCULAR X_{28}

r	620,00	-60,00	-120,00	170,00	85,00	-294,52
d	28,34	8,50	0,57	8,50	28,34	
S_1	0,2	-11,26	24,11	-0,01	-0,03	21,25
S_2	0,52	-19,66	17,52	-0,84	-0,21	18,72
S_3	11,07	-34,34	12,72	-54,09	-1,36	16,50
S_4	14,25	-14,28	80,78	57,02	-10,08	30,01
S_5	541,20	-84,90	67,92	188,26	-76,14	40,98
L	1,60	-34,36	30,04	1,13	-11,34	9,95
T	34,19	-60,00	21,83	72,86	-75,43	8,77

TABLA 15

OCULAR Y_1

r	595,75	105,79	-124,89	146,00	74,12	-386,00
d	14,41	28,82	0,57	8,50	28,34	
S_1	0,03	-1,71	20,76	-0,11	-0,16	18,40
S_2	0,58	-7,76	13,31	-2,43	-0,97	12,42
S_3	11,84	-35,26	8,53	-55,76	-5,82	8,39
S_4	16,27	-8,10	70,76	66,40	-11,56	22,89
S_5	576,36	-242,60	50,84	244,17	-104,75	21,12
L	3,79	-18,75	12,75	3,49	-13,83	9,30
T	77,78	-85,26	8,18	80,02	-83,37	6,28

TABLA 16

OCULAR Z_1

r	1000,00	-73,43	-120,00	151,13	-151,13	-436,08
d	28,34	8,50	0,57	28,82	14,41	
S_1	0,01	-6,09	24,32	-0,07	-4,02	17,83
S_2	0,19	-9,10	18,02	-1,89	-6,70	11,48
S_3	6,30	-13,61	13,35	-50,37	-11,16	7,39
S_4	8,84	-11,67	80,78	58,47	-5,57	22,23
S_5	500,31	-37,80	69,73	215,90	-28,04	19,07
L	0,99	-28,20	30,32	1,29	-19,00	19,91
T	32,77	-42,17	22,46	34,39	-31,65	12,82

TABLA 17

OCULAR Z_2

r	559,77	-105,79	-132,92	137,18	-74,12	-461,54
d	28,82	14,41	0,57	28,82	8,50	
S_1	0,03	-2,33	21,58	-0,11	-12,04	17,62
S_2	0,64	-2,29	16,19	-2,43	-30,15	11,73
S_3	12,59	-2,24	12,15	-55,35	-75,55	7,80
S_4	15,79	-8,10	72,93	64,42	-11,56	21,00
S_5	554,86	-10,15	63,84	206,26	-218,24	19,17
L	1,77	-20,08	28,47	1,56	-27,82	19,89
T	34,64	-19,70	21,36	35,45	-69,70	13,23

TABLA 18

OCULAR Z_7

r	1000,00	-73,43	-120,00	165,00	-85,00	-271,58
d	28,34	8,50	0,57	28,82	14,41	
S_1	0,01	-6,09	24,32	-0,03	-9,26	22,47
S_2	0,19	-9,10	18,02	-1,13	-20,58	22,00
S_3	6,30	-13,61	13,35	-49,16	-45,74	21,53
S_4	8,84	-11,67	80,78	53,56	-10,08	35,69
S_5	500,31	-37,80	69,73	191,97	-124,03	56,01
L	0,99	-28,20	30,32	0,75	26,16	22,13
T	32,77	-42,17	22,46	32,74	-58,12	21,66

TABLA 19

OCULAR M_{10}

Camp.	Esf.	Coma	Δs	Δt	Curv.	Dist.	Cr. T.	Cr. L.
-10°		0,0672	-0,593	0,297	-0,733	1,390	1',959	
-21°	1,074 (h)	0,0586	-2,485	2,248	1,583	5,906	1',540	0,0259
-25°	0,524 (0,7 h)	-0,0567	-3,382	4,467	4,325	8,130	-0',455	
r_1 asf.	1,072	0,0564	-2,302	2,653	2,715	5,895	1',529	
r_3 "	0,833	0,220	-0,427	8,603	9,217	3,969	1',312	
r_4 "	0,945	0,081	-1,198	4,157	5,929	4,518	1',335	
r_6 "	1,071	0,051	-2,437	2,422	1,770	5,839	1',513	

TABLA 20

OCULAR X_{28}

Camp.	Esf.	Coma	Δs	Δt	Curv.	Dist.	Cr. T.	Cr. L.
—10°		0,824	—0,718	—0,057	—1,071	1,456	0',076	
—21°	1,089 (h)	0,117	—3,145	—0,004	0,535	6,331	—1',772	—0,190
	0,533 (0,7 h)							
—25°		0,0438	—4,431	0,475	0,556	8,864	—3',923	
r_1 asf.	1,087	0,114	—3,355	—0,161	0,592	6,322	—1',792	
r_3 "	0,769	0,316	—0,430	8,768	9,079	3,819	—2',893	
r_4 "	0,983	0,098	—1,288	3,308	4,006	5,239	2',246	
r_6 "	1,082	0,098	—2,777	0,644	0,096	6,180	—4',622	
r_4 "								
—10°		0,025	—0,499	0,600	—0,323	1,240	0',032	
—25°	0,482 (0,7 h)	—0,145	—2,014	9,149	6,384	7,186	—4',863	

TABLA 21

OCULAR Y_1

Camp.	Esf.	Coma	Δs	Δt	Curv.	Dist.	Cr. T.	Cr. L.
—10°		0,078	—0,644	0,302	—0,787	1,256	0',061	
—21°	1,198 (h)	0,0642	—2,372	3,108	3,519	5,184	—3',638	—0,208
	0,585 (0,7 h)							
—25°		—0,1201	—3,140	6,761	6,664	6,927	—7',843	
r_1 asf.	1,196	0,0061	—2,357	3,967	2,377	5,172	—3',642	
r_3 "	0,934	—0,213	—0,381	9,598	9,261	3,367	—3',971	
r_4 "	1,033	—0,127	—0,762	8,932	8,247	3,480	—4',372	
r_6 "	1,195	0,034	—2,322	3,274	2,504	5,183	—4',460	

TABLA 22

OCULAR Y_2

Camp.	Esf.	Coma	Δs	Δt	Curv.	Dist.	Cr. T.	Cr. L.
—10°		0,0947	—0,651	0,108	1,061	1,372	2',588	
—21°	1,208 (h)	0,140	—3,470	—0,294	1,476	5,901	3',801	0,214
	0,591 (0,7 h)							
—25°		0,0728	—3,868	2,566	2,125	8,186	2',852	
r_4 asf								
—10°		0,0282	0,021	0,879	—0,187	1,120	2',854	
—21°	1,082 (h)	0,0020	—1,569	5,175	4,306	4,639	5',245	
	0,529 (0,7 h)							
—25°		—0,092	—1,055	14,777	8,583	6,270	2',015	

TABLA 23

OCULAR Z_7

Camp.	Esf.	Coma	Δs	Δt	Curv.	Dist.	Cr. T.	Cr. L.
—10°		0,040	—0,344	0,585	—0,335	1,433	0',902	
—21°	1,008 (h)	—0,062	—2,387	2,724	2,547	5,955	—0',474	—0,011
	0,524 (0,7 h)							
—25°		—0,345	—2,891	6,040	7,150	8,159	—3',076	
r_1 asf.	1,008	—0,062	—2,381	2,736	2,556	5,953	—0',484	
r_3 "	0,679	0,443	0,342	6,124	6,013	3,481	—1',472	
r_4 "	0,906	—0,162	—1,424	5,891	5,719	4,948	—0',544	
r_6 "	0,998	—0,091	—2,209	3,653	3,239	5,727	—0',568	

Bibliografía

- (1) EGÜES M. y JIMÉNEZ-LANDY P. *Oculares*. Monografías de la Ciencia Moderna del C. S. de I. C. Madrid 1948.
- (2) ZEISS: Patentes alemanas n.º 300.544 (sep. 1917); 350.333 (mayo 1922); 440.984 (febrero 1927).
- (3) CASAS J. y BARCALA J. *Esquemas de cálculos ópticos para máquina de calcular*. An. Real Soc. F. y Q., 49 A, 191 (1953).
- (4) HOPKINS H. H. *Wave Theory of Aberrations*. Oxford University Press, 1950.
- (5) PETERS J. *Seven-Place Values of Trigonometric Functions*. D. Van Nostrand. New York 1942.
- (6) CASAS J. *Tesis Doctoral*. An Real Sol. de F. y Q., 48A. 9-10 (1952).
- (7) JACOBS D. H. *Fundamentals of Optical Engineering*. Mc. Graw Hill, New York and London, 1943.