

CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Director: ALFREDO ZUGARO

LA REFORMA DEL PLAN DE ESTUDIOS DE NUESTRA CARRERA

Va para dos años que se planteó en el Centro Estudiantes del Doctorado en Química la necesidad de una seria reforma del Plan de Estudios de la Carrera para salvar deficiencias, a nuestro juicio graves, que clasificamos en relación a causas de dos categorías: causas particulares y causas generales.

Denominábamos causas particulares las dependientes de la estructura propia de la Escuela; y se emprendió su estudio con la colaboración del, entonces nuestro Consejero estudiantil, doctor Venancio Deulofeu, llegándose a la conclusión de que se imponía podar de nuestro plan unas cuantas asignaturas, teóricamente afines pero de utilidad muy discutible ya que su precio era la supresión de conocimientos teóricos y prácticos fundamentales en las asignaturas principales.

La partida del doctor Deulofeu para Alemania, marcó un necesario compás de espera a estos proyectos ya que, a su regreso, podrían ser llevados al seno del Consejo, muy mejorados, con la incorporación de las ideas que le sugirieran las Universidades alemanas que iba a visitar.

Mientras, pasamos al análisis de la otra categoría de las razones de nuestros males: males de carácter general, originados por la organización universitaria cuyo sistema amenaza eternizarlos si no se pone coto a su inconsciente mecanismo. A semejanza de la simbólica serpiente que se nutre de sí misma, por algo que ha de ser una ley, los males que residen principalmente en el

profesorado pasan, antes que sus virtudes, a cimentar la personalidad científica y profesional del alumno.

El profesor universitario, por lo común, es funcionario público, tiene asuntos profesionales privados y es, o aspira a ser, profesor de enseñanza secundaria. En tales circunstancias, aun que carezca de vida social y rehuya sus obligaciones, pasando así ante las gentes por un hombre absorbido por su ciencia, se comprende que, en realidad, no tenga otro mérito que el de cumplir correctamente sus complicados horarios.

Así se explican esos laboratorios, silenciosos fuera del menguado horario de trabajos prácticos y, sobre todo, su aspecto ordenado, espejante, como de museos.

El alumno que quiere, en verdad, trabajar, adquirir dominio técnico en las operaciones y confianza en sus propias fuerzas, o lo hace solo, o emigra hacia los laboratorios oficiales en busca de trabajo más intenso. Por intuición, comprende que al revés de lo que se esfuerzan en inculcarle sus maestros, la química que puede aprenderse sólo con tiza, sirve solamente para hacer divulgación científica o para juegos recreativos en familia.

Y así tenemos a nuestro estudiante animoso, encariñado con su carrera, preso ya en el sistema que ha de inutilizarlo para toda obra realmente útil a la colectividad.

Los pecados capitales de la enseñanza de nuestra carrera, genuinos frutos de este sistema, han sido descriptos en nuestro "Boletín". Seguramente fueron considerados, por aquellos a quienes iban destinados, como exageraciones de jóvenes "exaltados".

No los reeditaremos, pues quien hasta ahora no haya visto tales contrasentidos, no los alcanzará a ver tampoco ahora. Para mucha gente intelectual es absolutamente normal, por ejemplo, que la vida universitaria se distribuya anualmente en 5 meses de dictados matutinos o vespertinos con un *menu* de cuatro o cinco asignaturas diarias y 3 $\frac{1}{2}$ meses de exámenes. Bien estará aquí la advertencia de que tal juicio sobre lo correcto de esta organización de enseñanza, se funda únicamente en que así lo dice el Digesto de la Facultad.

En tales circunstancias llega el proyecto del doctor Zappi, que, siendo uno de los afortunadamente no pocos profesores universi-

tarios que aspiran a una nueva y más decisiva reforma universitaria, ha concretado su pensamiento y sus anhelos en un propósito tendiente a realizarlos, en lo posible, dentro de nuestra Escuela, una de las que más se resienten de los defectos de nuestra Universidad por ser más difícil la superación de sus problemas aun para los autodidactas más animosos.

Coincidimos en las líneas fundamentales del mencionado proyecto; pero sabiendo muy bien que será desesperada la resistencia de los beneficiarios del sistema presente, dejamos de lado las cuestiones de detalle, que a nada práctico podrán conducir, para llamar la atención de los alumnos de química, los legítimos dueños del tiempo, las energías y las ilusiones que entregarán a la carrera elegida, para que ellos sean los defensores incansables de las aspiraciones que los trajeron a nuestra Escuela y para que no olviden sus propósitos al escuchar el peligroso *canto de sirena* que suele resultar en nuestro ambiente, la influencia de nuestros profesores de "chimie à la craie".

Más estudio, más prácticas, menos exámenes; contacto con el profesor en el laboratorio; desprecio absoluto por las cuestiones burocráticas que debilitan todas las justas rebeldías de juventud ansiosa de formar su personalidad en el trabajo y en el estudio verdadero.

He aquí la línea de conducta de los nuevos reformistas, que es preciso difundir ahora.

H. A. A. Aitken (Universidad de
Otago, Esc. de Medicina. - N. Zelandia)

UN METODO MEJORADO PARA LA DETERMINACION DE IODO EN SANGRE ⁽¹⁾

Desde que Fellenberg, en 1923, adaptó el método de Chatin para la determinación de pequeñas cantidades de iodo, se han introducido hasta la fecha numerosos perfeccionamientos en la técnica microanalítica de este halógeno. En particular, un método titrimétrico basado en la reacción del ioduro-iodato de Winkler [1915], demuestra poseer una serie de ventajas sobre el procedimiento colorimétrico de Fellenberg; igualmente, otro método fundamentado en ese principio, propuesto por Leitch y Henderson [1926], resulta superior a los ordinariamente conocidos. Es digno de hacer notar que, mientras el método colorimétrico ha sido llevado al límite de sensibilidad, los partidarios del procedimiento titrimétrico, que extraen por último el iodo con una gota de cloroformo, se hayan contentado con disminuir el volumen de la titulación final a 1-2 cm³. Esto en general da resultados satisfactorios, pero cuando se emplean materias primas pobres en iodo como la sangre, la cantidad final liberada es de tan pequeña concentración que el almidón indicador no puede dar un riguroso punto final de la reacción. Para el caso de la sangre, el error involucrado es de $\pm 10\%$ [Leitch y Henderson, 1926], muy parecido al error colorimétrico. La gran exactitud de resultados que exigen los problemas del metabolismo del iodo ha inspirado al autor una nueva modificación al método titrimétrico, en el cual la titulación se efectúa sobre un volumen de 0,2 cm³, más o menos, sin perjuicio de su exactitud. La mayor concentración asegura un intenso color azul de ioduro de almidón y un punto final bien definido. Por todo ello, el error queda reducido a $\pm 1\%$.

(1) Trad. de «The Biochemical Journal», Nro. 5, 1930.

Vasos de titulación. — En el procedimiento de Leitch y Henderson, el ioduro de potasio, extraído con alcohol de los residuos de combustión, se lleva en solución a 50 cm³ en un Erlemmeyer, después acidificado, oxidado con agua de bromo y concentrado a 1-2 cm³. Dada la pequeñez de los volúmenes, no es conveniente recurrir a tales vasos; por ello el autor ha inventado unos vasos de titulación en forma de tubos cónicos cortos, en los cuales la solución final puede ser llevada con facilidad a 0,2 cm³ de volumen; rápidamente se improvisan, separando la parte superior de los tubos de centrifuga. Para asegurar una ebullición regular se fija en la parte inferior del tubo un trozo de capilar extrangulado a 0,5 cm de su extremo; o mejor, soldando un trozo corto de alambre de platino en el tubo, según se ve en la figura 1.

Los tubos provistos de alambre eran ensayados como sigue: 2 cm³ de una solución de ioduro de potasio, conteniendo alrededor de 0,5 γ de iodo por cm³, se colocaban en 2 tubos y 2 cm³ de agua en un tercero. Se acidificaba el contenido de cada tubo con tres gotas de ac. sulfúrico al 1 %, se hacía hervir y en este momento se agregaban 3 gotas de agua de bromo saturada. Se continuaba la ebullición hasta reducir el volumen a 0,2 cm³, más o menos; luego se enfriaba y agregaba un pequeño cristal de ioduro de potasio a cada uno, seguido de una pequeña gota de solución de almidón. Ningún color debe revelarse en el tubo de control, y sí un azul intenso en los otros dos, cada uno de los cuales requería para su titulación 0,0485 cm³ de tiosulfato sódico N/1000. En una dosificación hecha sobre 20 cm³ de la misma solución, en vaso Erlemmeyer, se gastaron 0,485 cm³, lo que aseguraba la exactitud del método en pequeña escala.

La titulación se realiza con una pipeta de 0,1 cm³, cuyo extremo se ha estirado en punta fina; esto permite una caída lenta de líquido fácilmente controlable. El autor emplea una pipeta en la cual las divisiones correspondientes a 0,01 cm³ miden 2 cm de longitud.

Un corto tubo graduado de vidrio, provisto de una simple pinza, permitirá medir fácilmente cantidades de 0,0005 cm³. En la titulación la pipeta está ligeramente sumergida en el líquido, que se agita después de cada adición de solución valorada. El error debido a los vestigios de solución retenidos por la pipeta es despreciable.

Ciertos detalles de los procesos preliminares de combustión y extracción cobran importancia, cuando se requiere al final un volumen tan pequeño de líquido para la titulación. Por eso damos a continuación el desarrollo completo del método seguido.

Método de análisis. — 5 cm³ de sangre se colocan en una cápsula de níquel de 6 cm y se agregan 4 cm³ de solución de hidrato potásico al 50 %. Se evapora la mezcla a sequedad sobre baño de arena y se calienta luego a 500°, sin llegar al rojo. Esto se hace mejor colocando la cápsula dentro de otra ligeramente mayor que contenga trozos de arcilla refractaria, evitando el contacto directo. Instalado el conjunto sobre un anillo de hierro, se calienta la cápsula mayor con fuerte llama calorífica. Un ensayo con la cápsula interior vacía, mostrará cómo puede usarse una llama poderosa sin enrojecer la cápsula interna.

Cuando el desprendimiento de humo ha cesado (a los 7 minutos, más o menos), se enfría la cápsula y se pulveriza el residuo completamente con una espátula de níquel, agregándose agua y evaporando nuevamente a sequedad sobre baño de arena. Después de 5 minutos de calefacción, se toma el residuo con agua y filtra caliente en un vaso, usando una pipeta para llevar el líquido de la cápsula al filtro. La pipeta se enjuaga dentro de la cápsula y este líquido se usa para lavar el precipitado, por tres veces y en caliente. El filtrado que será algo coloreado, se transfiere a una cápsula y evaporado a sequedad sobre baño de arena, evitando proyecciones y crepitaciones; conviene por ello cubrirla con su tapa.

El residuo seco se calienta todavía por tres minutos más y se deja enfriar. Se agrega ahora, gota a gota, la cantidad exacta de solución saturada de carbonato potásico para formar una pasta consistente, removiendo con una fuerte varilla de vidrio de 5 pulgadas, con su extremo aplastado. Se agregan unos pocos cm³ de alcohol de 95 %, agitando la pasta. Se decanta el extracto en una cápsula de platino de 5 cm, poco profunda; esta extracción se repite por dos o tres veces, hasta que la pasta empiece a disgregarse en pequeñas partículas. El extracto alcohólico, adicionado de cuatro gotas de solución sa-

turada de carbonato potásico y unos pocos cm^3 de agua, se lleva a sequedad. Luego se calienta por unos momentos con llama luminosa del Bunsen para destruir cualquier substancia orgánica remanente. Después de frío, se solubiliza el residuo con 2 ó 3 gotas de agua y se lleva nuevamente a sequedad. Se agrega una gota de carbonato potásico para formar una pasta con el residuo y se empieza la extracción, primero con 1 cm^3 de alcohol y luego con tres porciones sucesivas de 0,5 cm^3 . Se decantan los extractos en el tubo de titulación antes descrito, ayudando con una varilla pequeña; después se adiciona un poquito de agua y se evapora a sequedad en el baño de arena. Es necesario disponer de algún soporte que asegure los tubos en el baño; el autor coloca alrededor de ellos, enterrado en la arena, un cilindro de cristal cortado de un vaso de precipitados. Conviene también disponer un vasito con arena para transportar los tubos durante las diversas operaciones. Al tubo que contiene ahora un muy pequeño residuo de sales, se le agrega 1 cm^3 de agua y acidifica con 3 gotas de ac. sulfúrico al 1 %, vertidas con un frasco gotero. Se coloca el tubo en el baño de arena y cuando hierve su contenido se le adicionan 3 gotas de agua de bromo saturada. Se evapora hasta un volumen aproximado de 0,2 cm^3 y se deja caer un cristalito de ioduro potásico, seguido de una pequeña cantidad de solución almidonada, agregada por medio de un tubo capilar. Finalmente se titula como se dijo antes, con hiposulfito N/1000. La solución de hiposulfito sódico debe ser hecha desde un gran volumen de agua que contenga 1 % de alcohol amílico [Meyr y Kerschbaum, 1928], y envasada en frascos caramelo bien llenos. De este modo se conserva bien por varios meses, sin necesidad de un control frecuente.

Los siguientes números representan triples determinaciones efectuadas sobre dos muestras de sangre:

I.	106,	108,	108 γ /litro
II.	266,	262,	266 γ /litro

BIBLIOGRAFIA

- FELLENBERG (1923), *Biochem. Z.*, **139**, 371.
LEITCH y HENDERSON (1926), *Biochem. J.*, **20**, 1008.
MEYR y KERSCHBAUM (1928). *Z. Anal. Chem.*, **73**, 321.
WINKLER (1915), *Z. angew. Chem.*, **28**, 447, 494.

ALGUNOS COMENTARIOS AL NUEVO PLAN DE ESTUDIOS PROYECTADO POR EL Dr. ZAPPI

El plan de estudio proyectado por el Dr. Zappi para el Doctorado en Química de nuestra Facultad, se apoya en reformas cuyo interés excede el reducido marco de una Escuela, y aún de una Facultad, para proyectarse sobre toda la organización universitaria del país.

Entendiéndolo así, dedicamos a este proyecto algunas más de nuestras páginas — que la escasez hace preciosas — recogiendo en ellas lo más significativo de las opiniones que hasta ahora ha recibido el autor del proyecto, y que pasamos a transcribir de las cartas originales por orden de fecha.

Del Profesor Dr. ENRIQUE GAVIOLA, Director del Laboratorio de Fisicoquímica, Fac. de Ciencias Exactas, Universidad de Buenos Aires.

... Su proyecto encara el problema por donde debe encarárselo. El problema de nuestra universidad no es un problema electoral; es un problema de *organización racional del trabajo en la misma*. La universidad cuenta con cerebros distinguidos, con profesores, jefes y ayudantes dispuestos a dedicarse a la casa, con alumnos deseosos de trabajar; pero la absurda organización del trabajo, el absurdo sistema de las cátedras (trabajo a destajo) y el criterio puramente burocrático con que, en la universidad y fuera de ella, se encaran los problemas eminentemente académicos, malogran nuestros mejores cerebros. Desaniman a profesores, jefes y ayudantes, obligándolos a acumular cátedras y empleos y a adquirir el don de la ubicuidad — que hasta ahora estaba reservado a Dios, pero que ha pasado a ser parte importante de la carrera de profesor — y convencen al alumno de que el trabajo es una farsa, que la universidad es una farsa también y que lo único importante es adquirir el diploma con el menor esfuerzo po-

sible, para ir a representar, a su vez, su parte de la farsa colectiva en la enseñanza secundaria y superior, en la administración pública y en la vida profesional. Es urgente reaccionar contra este sistema. Afortunadamente la reacción ya se perfila y se concreta entre los mejores elementos de la universidad. Su proyecto será un jalón importante en la marcha hacia una universidad de verdad, con profesores de verdad, jefes y ayudantes de verdad, estudiantes de verdad y ciencia de verdad.

De VÍCTOR MERCANTE, Profesor honorario de la Univ. Nacional de La Plata.

... Concuerdo en una observación fundamental suya: multiplicación de materias obligatorias y superficialidad de estudios. Creo como Vd. que la multiplicación de materias y, por consiguiente, de exámenes, es un error al que no son ajenos los disturbios universitarios. Hay que conceder más atención a los métodos para aprender que al aprendizaje mismo. Los fundamentos de su proyecto se hallan robustecidos por su experiencia. No pueden exigirse milagros del alumno. Para él, lo trascendental de la Reforma, es la asistencia libre y la promoción, es decir: tiempo para consagrarse a las materias predilectas, excluyendo las que no le interesen.

El mal es la conferencia, el «dictado de clases» erigido en sistema inconvencional de la universidad. Parece que la Reforma se hubiera hecho para dar solidez a esta aberración. Necesitamos investigación; laboratorios que lo sean no sólo por sus chapas y letreros sino por lo que en ellos se trabaje.

Celebro los lineamientos pedagógicos de su proyecto de reforma; pero mucho temo la acción negativa del «vividor» que tiene en las aulas de estudios superiores intereses creados.

Del Dr. P. T. VIGNAU, Profesor de Química Analítica en la Univ. Nacional de La Plata.

... Comparto con Vd. los fundamentos de su iniciativa, muy bien inspirada y valiente; pero la considero impracticable en esta época de mezquinas aspiraciones personales y de

tendencia a la fácil conquista de posiciones ventajosas. Todo plan de estudios que aumente el número de cátedras, aunque alargue sin motivo una carrera, encontrará ambiente favorable. Ingrata tarea resulta, en cambio, pretender lo contrario.

Del Ing. MANUEL UCHA, Profesor de Termodinámica, en la Univ. Nacional de Bs. Aires y de Física en la Univ. Nac. de La Plata.

... Participo de sus ideas referentes a la simplificación de los planes de estudio, dotándolos de una más estrecha correlación y beneficiándolos con una mayor intensificación teórica y práctica. Las enseñanzas que actualmente imparte nuestra Facultad son, a mi juicio, deficientes: les falta correlación y adaptación útil a la vida profesional. Hay excesiva frondosidad en los programas, causa de que no sean cumplidos por insuficientes horas para la enseñanza teórica y por ser incompleta la enseñanza teórico-experimental. Hay que estudiar con más rendimiento. La organización de Departamentos es beneficiosa por varios conceptos, entre ellos el de desarrollar la iniciativa personal de sus profesores y personal docente.

Estimo como Vd., que es imperiosa la necesidad de organizar el profesorado sobre la base de una exclusiva consagración a las funciones docentes. La universidad necesita profesores que rindan el máximo en la trasmisión de conocimientos, profesores que no sumen sueldos a expensas de horarios acomodados.

Respecto al sistema de exámenes opino que debe modificarse totalmente el actual. Me inclino a los exámenes por grupos de materias afines, exámenes escritos teórico-prácticos.

Del Profesor Dr. BERNARDO A. HOUSSAY, Director del Instituto de Fisiología, Fac. de Ciencias Médicas, Univ. de Buenos Aires.

... Mi opinión es categórica: Vd. ha acertado totalmente. La adopción de su proyecto pondrá la Escuela en un pie

— *Hag algo peor que aborrecer la ciencia y es amarla con moderación.*

(IMITACION DE WILDE).

verdaderamente universitario y progresista. Me adhiero a todo lo que dice sobre especialización prematura y superficialidad de estudios, multiplicación de cátedras, etc.

Su plan de crear Departamentos, me parece bueno; pero con sueldos ligeramente mayores. Su principal dificultad reside en preparar o elegir los directores de tales Departamentos que deben tener éxito desde el principio. No sería la primera vez que las excelencias del sistema de Institutos fracasaran en la práctica a causa de sus directores. También hay que tener cuidado en el plan de transición y no provocar resistencias que podrían matar sus excelentes propósitos.

Creo oportuno emplear un plan de becas al extranjero (duración de cada una 2-3 años) para perfeccionar y formar el espíritu universitario.

También considero que podrían crearse cátedras especiales para personalidades sobresalientes, aunque no fueran obligatorias. Pero Vd. ya lo prevé.

Su plan dependerá de la calidad de los profesores que asuman su realización; pero es preciso que se implante con éxito rotundo, evitando todo fracaso.

Del Dr. VENANCIO DEULOFEU, Profesor de Química Biológica en el Inst. de Fisiología, Fac. de Ciencias Médicas, Universidad de Buenos Aires.

... Desde un punto de vista general, estoy totalmente de acuerdo con su plan de estudios. Lo fundamental de su proyecto es el pasaje de la extensión a la intensidad. Actualmente la enseñanza de la carrera de química es muy extensa por abarcar materias afines (zoología, botánica, mineralogía, microbiología, etc.) que lógicamente impiden la enseñanza intensa de las materias cardinales que son las químicas orgánica e inorgánica, la física y la físicoquímica. Esto es lo que más nos diferencia del sistema de enseñanza de la química en Alemania, que he estudiado de cerca, pero cuya comparación juzgo difícil. Reconócese, sin embargo, que desde el punto de vista científico el sistema intensivo ha rendido más y mejores frutos que el otro, por causas que posiblemente radican en la exigencia de tesis y en la forma de seleccionar el profesorado.

Entrando en detalles de su proyecto, que en nada afectan al espíritu del mismo, me declaro partidario de un plan de cinco años, estando el último año dedicado exclusivamente a la tesis.

... Pero la parte más difícil de solucionar para el establecimiento de su plan no creo que resida en la tarea de hacer reconocer las bondades del mismo, sino en determinar la forma de su aplicación, y en cómo se elegiría el personal encargado de llevarlo a la práctica. Planes de trabajo científico tan intenso dependen, más que de las ordenanzas escritas, del espíritu — no sólo de quienes deben cumplirlas — sino del ambiente general de la Escuela y de la Universidad, que tal vez habría que empezar a formar.

Del Ing. Agr. JULIO HIRSCHORN, Profesor en la Universidad Nacional de La Plata.

... Su proyecto ha sido una grata sorpresa para mí. Desde el año pasado ando preocupado con el mismo problema con respecto a la Universidad de La Plata y coincidido en lo esencial con Vd.

Del Dr. RAÚL WERNICKE, Prof. de Física Biológica en el Inst. de Fisiología, Facultad de Ciencias Médicas, Univ. de Buenos Aires.

... Inspirado en un elevado espíritu universitario, el proyecto responde a las necesidades esenciales de todas las carreras. Desgraciadamente no podemos dar un salto tan brusco y menos en una sola escuela de una facultad. Redundaría en perjuicio de respetables intereses creados. Originaría una situación desventajosa a sus egresados, en un ambiente en que no se aprecia por lo que se sabe sino por lo que se supone se debe saber. Nuestros químicos no tendrían acceso a situaciones que hoy han conquistado si no cursaran tales o cuales materias. Pero el plan proyectado, con algunas modificaciones de detalle, debe ser el que triunfe para todas las carreras cuando nuestra universidad alcance el nivel que le deseamos.

Del Dr. TOMÁS J. RUMI, Prof. de Bromatología y Análisis Industriales en la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de Buenos Aires.

... Reconozco que su proyecto, que responde a las características de diversos institutos extranjeros, presenta una estructura armónica; pero lo conceptúo inaplicable en nuestro país y mucho menos en una única escuela dentro de una sola Facultad de la universidad.

Del Profesor Dr. RAMÓN G. LOYARTE, Director del Inst. de Física de la Universidad Nac. de La Plata.

... Puesto que no soy químico sólo me considero autorizado para opinar sobre las ideas generales que Vd. expone, de entre las cuales, dos son, a mi juicio, fundamentales y que yo comparto. Una, que la enseñanza profesional debe tener como cimiento una sólida preparación en lo que concierne a los principios generales de la química y la física, sin incurrir en los excesos que algunos preconizan dando como indispensables los conocimientos del cálculo diferencial e integral inclusive ecuaciones diferenciales, termodinámica y fisicoquímica. La otra, que se refiere a la organización y que yo vengo sosteniendo desde hace muchos años, el sistema de los Institutos y Departamentos de investigación permanente y de enseñanza.

En cambio no veo inconvenientes en que se abran dos o tres grandes rumbos dentro de la carrera. Los tres primeros años y parte del cuarto, destinados a la enseñanza científica y de los métodos generales. El resto del cuarto año, el quinto y el trabajo de tesis, destinados a la química pura, a la tecnología industrial o a la química biológica. A esos tres grandes rumbos deberían corresponder los tres Departamentos o institutos en que debería dividirse toda Facultad de Química.

Del Dr. Profesor ADOLFO T. WILLIAMS, del Inst. de Física de la Universidad Nacional de La Plata.

... Su proyecto tiende a llenar una necesidad y a suprimir una corruptela. Procura la formación de profesores universitarios que sean investigadores — como sucede en los países

que deben servirnos de modelo, mientras aquí son excepción los que investigan — y trata, además, de remediar los males que ha traído la creación inconsulta de numerosas cátedras de especialidades innecesarias.

Entrando en detalles, le sugieron algunas modificaciones, en base a una duración de cinco años, para su plan de estudios: 1º Que los trabajos prácticos de Física se realicen al año siguiente de haber cursado la materia teórica, como sucede en el Doctorado de Ciencias Físicomatemáticas: se ejecutan con una base teórica y sirven de repaso. 2º Establecer dos cursos de Trabajos de Investigación de química en cuarto y quinto años, respectivamente, a cargo de los jefes o directores de Departamento, según el tema que eligiera el alumno para tesis.

En cuanto al sistema de exámenes, merece toda mi aprobación porque elimina uno de los males de nuestras universidades como es la pérdida de tiempo para profesores y alumnos.

Dr. Fernando Modern

ALGUNOS METODOS FISICOS APLICADOS AL ESTUDIO DE LOS COLOIDES

INTRODUCCIÓN

El principal problema coloide-químico que se presenta en general, es el que estudia la estructura de los sistemas coloidales.

Tan importante es la micela para la coloide-química, como la célula para la biología, o la molécula para la química.

Los métodos físico aplicados a la coloide-química, nos han permitido revelar, por ejemplo, la presencia y tamaño de la micela, su peso y su movimiento browniano.

Los métodos físicos estudiados en este trabajo pueden clasificarse en la siguiente forma:

- a) métodos utilizados en la preparación de soluciones coloidales;
- b) métodos utilizados en la purificación;
- c) métodos de investigación de las propiedades de estas soluciones coloidales.

La centrifugación, la electrodiálisis, la ultrafiltración y la electroultrafiltración permiten purificar las soluciones coloidales librándolas de impurezas cristaloides.

Entre los métodos de investigación, citaremos la ultracentrifugación (Svedberg) que permite fraccionar y determinar el peso molecular de soluciones coloidales hidrófilas y el método Scherrer, que estudia la estructura de la micela por medio de los rayos X, señalando una época por su importancia para la química coloidal.

Desde el punto de vista actual, los coloides difieren de los cristaloides, por su estructura. La micela está formada por un

conglomerado de moléculas o por moléculas muy grandes (coloides facultativos y obligados).

Por lo tanto una solución de coloide facultativo puede prepararse de dos maneras diferentes:

• 1º Por subdivisión de partículas groseras, hasta que adquieran el tamaño de una micela. Un ejemplo: molino coloidal.

2º Inversamente, por aglomeración de átomos o moléculas hasta formación de la micela: Un ejemplo, preparación de oro coloidal partiendo del Cl_3Au (solución molecular).

El primer método denominado *por dispersión*, puede efectuarse en gases o en líquidos.

El segundo, *por condensación*, puede formarse en el vacío, en gases o en líquidos.

Tocando rápidamente la parte histórica citaremos los primeros trabajos de química coloidal que se remontan a Berzelius, quien obtiene S_3As_2 amarillo, por tratamiento del As_2O_3 con hidrógeno sulfurado, haciendo notar que esta solución debe ser considerada como «una suspensión de partículas transparentes».

El químico italiano Selmi en el año 1843, al estudiar el azufre, azul de Prusia, caseína, albúmina y otros coloides, ya dice que deben ser consideradas como finas suspensiones en un líquido.

En el año 1861 Graham divide a las sustancias en coloides y cristaloides, según su poder de difusión a través de membranas.

En el año 1892 Linder y Pieton publican un importante trabajo sobre sulfuro de arsénico coloidal, estudiando sus propiedades por diferentes métodos.

Obtienen distintos *soles* de sulfuro de arsénico que denominan: α β γ δ ; estudian su partícula (micela) y llegan a establecer que el sol α es el que tiene las partículas más grandes y que el sol δ el que tiene las partículas más pequeñas. La solución α era la más opalescente y la δ la más clara.

En el año 1903 Siedentoph y Zsigmondy con el ultramicroscopio establecen definitivamente que las soluciones coloidales están formadas por partículas (micelas). El principio del

método era la observación del fenómeno de Faraday-Tyndall con el microscopio.

Se pudo observar los movimientos de las micelas, ya descritos por Roberto Brown (1827) en las partículas visibles al microscopio.

Con el empleo del ultramicroscopio se pudieron observar los movimientos de las micelas, que son invisibles en el campo de un microscopio.

En el año 1905 Einstein publica su teoría sobre los movimientos brownianos.

Otro de los fenómenos importantes de la coloide-química es la electroforesis, que es la migración de partículas coloidales en un campo eléctrico.

Quinke fué el primero que observó al microscopio, que partículas suspendidas colocadas en un campo eléctrico, eran orientadas a uno u otro polo por la corriente eléctrica.

Otro de los fenómenos interesantes de la coloide-química es la coagulación, que en muchos de los casos es reversible.

La influencia que tienen los iones sobre la coagulación de los coloides, es un punto muy interesante que aún no está del todo dilucidado. La valencia de los iones tiene mucha importancia (ley de Schulze y Hardy).

En este trabajo seguimos en general la terminología de Wolfgang Ostwald. El conjunto de micelas que forma una solución coloidal o sistema disperso la denominamos con el término de *fase dispersa* y el medio en el cual están suspendidas o emulsionadas, *fase o medio dispersante*.

Si el medio dispersante es agua, a la solución coloidal la denominamos hidrosol, si es alcohol alcocol y así sucesivamente.

La dispersión coloidal puede también encontrarse en un medio dispersante gaseoso o sólido.

Ejemplo del primer caso: espumas; del segundo: vidrio rubí; en las espumas, la fase dispersa es gaseosa y la dispersante líquida.

En el caso del vidrio rubí la fase dispersa es sólida (oro coloidal por lo general) lo mismo que la fase dispersante (vidrio; silicatos).

SEPARACIÓN DE LA FASE DISPERSA POR CENTRIFUGACIÓN

Las substancias sólidas forman con las substancias líquidas sistemas dispersos: suspensiones groseras, soluciones coloidales y soluciones moleculares. De acuerdo con Ostwald, en esta clasificación las suspensiones groseras tienen partículas mayores de $0,1 \mu$, las soluciones coloidales están comprendidas entre $0,1 \mu$ y $1 \mu\mu$ y las moleculares o soluciones verdaderas menores de $1 \mu\mu$.

Tienen pues sus partículas diferentes tamaños o como se expresa, estos sistemas tienen distintos *grados* de dispersión. Las suspensiones son visibles directamente al microscopio, separándose la fase dispersa simplemente por filtración. En cambio las soluciones coloidales no son visibles al microscopio, atraviesan los filtros y *son visibles al ultramicroscopio*.

Las soluciones verdaderas (moleculares) no son visibles ni al microscopio ni al ultramicroscopio y naturalmente filtran con facilidad.

La fase dispersa y la fase dispersante pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. Podemos formar ocho combinaciones diferentes:

Fase dispersa		Fase dispersante	Ejemplos
Sólida	en	sólida	vidrio rubí
Líquida	en	sólida	inclusiones en rocas
Gas	en	sólida	hielo blanco
Líquida	en	líquida	emulsoides
Sólida	en	líquida	suspensoides
Gas	en	líquida	espumas
Sólida	en	gas	humos
Líquida	en	gas	neblinas

La centrifugación es un método físico, que se emplea para separar la fase dispersa de la fase dispersante de los suspensoides y de los emulsoides.

Los suspensoides y los emulsoides son más o menos inestables y por la sola acción de la gravedad depositan lentamente la fase dispersa (en el primer caso sólida, en el segundo caso

líquida). Con este método de centrifugación nosotros sustituimos esta fuerza de la gravedad por la fuerza centrífuga que podemos aumentar hasta que equivalga 5000 ó 6000 veces el peso de las micelas. Esta fuerza P es directamente proporcional a la masa m de las micelas, al radio r y al cuadrado de la velocidad angular w de la centrífuga

$$P = m r w^2$$

Las centrífugas comunes dan de 2 a 4 mil vueltas, existiendo las ultracentrífugas de Svedberg que dan más de 20.000 vueltas por minuto.

El método de centrifugación se emplea corrientemente en el laboratorio, ya para análisis clínicos, estudio de la leche, sangre, etc., emulsoides complejos o en el estudio de los diferentes suspensoides: oro coloidal, plata coloidal, etc.

Hay una gran variedad de centrífugas; figuran en primer término las de la casa Jouan, las de Richard, las de H. G. Warker (para microanálisis), etc.

LA DIÁLISIS

Las sustancias coloidales en general tienen muy poco poder de difusión, otra de las características que las distinguen de los cristaloides que poseen en alto grado esta propiedad.

Todos conocemos el poco poder de difusión de las siguientes soluciones coloidales: hidrato de aluminio, sustancias proteicas, cola, etc. Graham, basado en el poco o mucho poder de difusión divide las sustancias en 2 grandes grupos: cristaloides y coloides. Este autor observa que colocando soluciones de ácidos, bases o sales, dentro de sacos de papel de pergamino, éstas difunden al través del papel rápidamente. En cambio, colocando cola, sustancias proteicas, hidrato de aluminio coloidal, etc., observa que no difunden por el papel de pergamino. La difusión de las sustancias al través de membranas animales o vegetales (vejiga de pescado, papel pergamino, colodión) recibió por Graham el nombre de *diálisis*.

Las soluciones moleculares difunden y dializan; las coloidales prácticamente no difunden ni dializan.

Estas propiedades diferentes con respecto a la difusión y a la diálisis nos permiten emplear este método para separar las soluciones coloidales de las cristaloides. Es el método más generalizado para purificar soluciones coloidales, esto es, eliminar los cristaloides que las acompañan, modificando sus propiedades.

La cantidad aproximada de substancia que dializa en un mismo tiempo e iguales condiciones es:

para ClNa	200	cristaloide
azúcar	70	»
dextrina	1,5	coloide
tanino	1,0	»
goma	0,5	»
caramelo	0,33	»
albúmina	0,2	»

De acuerdo con estos datos podemos prácticamente decir que las soluciones coloidales típicas no dializan.

Existe una relación estrecha entre el peso molecular y la velocidad de difusión: cuanto mayor es el peso molecular tanto menor es el poder de difusión.

Las primeras membranas dializantes empleadas por Graham fueron de papel ordinario; más tarde empleó papel de pergamino y membranas animales. La introducción del colodio en la técnica de la diálisis por Malfitano, señala un progreso. El colodio es algodón pólvora disuelto en una mezcla de alcohol-éter. La preparación de los saquitos de colodio es sencilla. Se recubre interiormente un tubo de ensayo con colodio, se lo deja secar, pero no completamente y se le sumerge luego en una cuba con agua, donde la membrana se separa fácilmente de las paredes del tubo.

Estos saquitos de colodio se conservan indefinidamente en el agua, siempre que le adicionemos unos cristallitos de timol.

El espesor de los saquitos puede variarse a voluntad aumentando o disminuyendo el número de capas de colodio. Los saquitos de colodio deberán ser mantenidos en agua, para evitar que varíe su permeabilidad.

Bigelow y Gomberling dan la técnica siguiente para la ob-

tención de láminas de colodio: 3 g de algodón pólvora + 75 cm³ de éter + 25 cm³ de alcohol; una vez disuelto el algodón pólvora, se vierte en una cubeta que contenga mercurio. Cuando el colodio está casi seco se sumerge la cuba en agua desprendiéndose fácilmente. Se puede calcular el espesor de la lámina conociendo la superficie de la cubeta y la cantidad de colodio agregada.

Durante la diálisis conviene cambiar a menudo el agua exterior y si es posible, de manera continua; en esta forma se acelera notablemente la operación.

En nuestros estudios hemos tenido que aplicar un sinnúmero de veces la diálisis, ya fuera para obtener soluciones proteicas puras o bien para preparar oro coloidal libre de las sales de preparación.

En todos los casos estudiados hemos controlado la purificación de las sustancias coloidales por medio de la conductibilidad y pH.

En esta forma llegamos a obtener soluciones coloidales muy puras y casi libres de electrolitos.

El oro coloidal recientemente preparado (con sus sales de preparación) tiene una conductibilidad del orden de $K = 10^{-3} \Omega.R$; después de dializado pasa a una conductibilidad del orden de $K = 10^{-6} \Omega.R$ (trabajo publicado en colaboración con el doctor Wernicke).

También purificamos distintas soluciones de coloides hidrófilos (ovoalbúmina, seroalbúmina, glutina, etc.) por este método, consiguiendo una purificación relativa, que luego extremábamos por la electrodiálisis.

Para aumentar la superficie de contacto de la solución coloidal con el agua exterior empleábamos el dializador modelo Pauli.

Consiste en un saco plegado en forma de acordeón (para más detalles ver trabajo original de Pauli en el *Kolloid-Zeitschrift* del año 1922) que aumenta considerablemente en esta disposición la superficie de contacto con el agua de la cuba y por lo tanto acelera esta operación.

— *La gloria de un hombre vulgar no ofende a nadie: es más bien, una secreta adulación al vulgo. Pero hay en el talento una insolencia, que se paga sufriendo sordos rencores y calumnias insidiosas.* A. FRANCE.

ELECTRÓDIALISIS

La diálisis en un campo eléctrico se denomina *electrodiálisis* y permite librar rápidamente a los coloides de sus impurezas electrolíticas.

Se dispone un recipiente dividido por dos membranas permeables; cada uno de los compartimentos laterales posee un electrodo de platino (anodo y catodo) y el recipiente del medio recibe la solución a electrodiálizar. Estableciendo una diferencia de potencial entre los dos electrodos, se producirá la migración de los iones al través de las membranas de los compartimentos laterales. Si la membrana vecina al catodo tiene carga negativa y la anódica positiva, de igual valor absoluto, los aniones y los cationes dializarán a través de esas membranas con igual rapidez manteniendo el compartimento mediano una concentración constante de ion hidrógeno. Pero si la membrana que linda con el catodo tiene carga positiva se hará impermeable o poco permeable al paso de los aniones, acidificándose por lo tanto el líquido de la celda mediana durante la electrodiálisis (aumento de la concentración de ion hidrógeno). Por el contrario, si la membrana que linda con el anodo se carga negativamente se hará casi impermeable a los cationes y por lo tanto el líquido se alcalinizará durante la electrodiálisis (aumento en la concentración de iones oxhidrilos).

Estos hechos deben tenerse muy en cuenta, pues durante la electrodiálisis conviene mantener la concentración de ion hidrógeno más o menos constante.

Más adelante estudiaremos las distintas membranas que se utilizan en electrodiálisis y su influencia en la reacción.

Además de la carga eléctrica de la membrana, influye el fenómeno capilar de la doble capa eléctrica, observado por Bethe y Toropoff, que se establece a los dos lados de todo diafragma. Este fenómeno es debido a una adsorción del electrólito o disociación del mismo. Produce también variación en la concentración de ion hidrógeno y es tanto mayor cuanto menor es la valencia del anión. Así el anión citrato produce variación mayor que el fosfato y éste a su vez que el sulfato, etc.

La serie estudiada es la siguiente:



Lo contrario pasa con los cationes para membranas de pergamino y gelatina:



Naturalmente que esta serie varía con la clase de membranas elegidas en la electrodiálisis. Teniendo tanta importancia esta reacción del líquido, distintos autores, aconsejan métodos que evitan la variación de la reacción; así Pauli dializa primero los líquidos que luego electrodializa empleando intensidades de corrientes muy pequeñas; en el Laboratorio de la Universidad de Viena, nosotros seguimos este método con excelentes resultados.

O. Ruppel, O. Ornstein, J. Carl y G. Lasch trabajan con membranas combinadas: membrana cargada positivamente en el ánodo y membrana cargada negativamente en el lado catódico, que evitan la desneutralización.

Como las electrodiálisis realizadas empleando papel de pergamino en los dos electrodos produce una acidificación, pues el papel de pergamino es menos permeable para los aniones que para los cationes (debido a su carga eléctrica), nosotros electrodializamos siempre previa diálisis. En esta forma como la concentración del electrolito se ha empobrecido por la diálisis no tiene concentración suficiente para producir una acidificación que perjudica. Así, cuando tratamos de purificar la seroalbúmina que tenía una conductividad inicial de $K = 1,17 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot R$ y una concentración de ion hidrógeno de $C_H = 7,4 \cdot 10^{-7}$ (débilmente alcalina), la dializamos previamente. A las 24 horas la conductividad habría pasado de $K = 1,17 \cdot 10^{-2}$ a $K = 1,63 \cdot 10^{-3}$. Lentamente disminuía en conductividad llegando a un valor constante al cabo de 2 semanas. Recién entonces pasábamos esta solución de seroalbúmina al electrodializador (modelo Pauli) llegando a obtener una conductividad de $K = 9,45 \cdot 10^{-6}$ y una concentración de ion hidrógeno de $C_H = 3,3 \cdot 10^{-6}$.

Al electrodializar coloides hidrófilos, se observa el intere-

sante fenómeno de la separación del coloide en capas. En el caso del suero, se separa una capa acuosa en la parte superior que contiene una proporción mayor de electrolitos y una capa inferior de suero concentrado (mayor densidad) con una conductividad menor. Damos en esta forma un método rápido para purificar coloides hidrófilos por dilución y electrodiálisis. Es fácil separar la capa superior por decantación y sustituirla por agua destilada. Repitiendo esta operación 2 ó 3 veces llegamos a una purificación rápida.

La ovoalbúmina fué purificada en la misma forma. La dializamos previamente 7 días (cambiando el agua exterior 4 veces al día) pasando de una conductividad de $5,1 \cdot 10^{-3}$ a $4,58 \cdot 10^{-4}$. Llevando este líquido a un electrodiализador en seguida se separaron 2 capas: la superior acuosa con poca cantidad de ovoalbúmina y la inferior en cambio con ovoalbúmina concentrada. La conductividad de las dos capas era la siguiente:

	2º día	3er día	4º día
Capa superior . . .	$4,35 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-5}$	$2,84 \cdot 10^{-5}$
Capa inferior . . .	$2,13 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-5}$

Como se ve en este cuadro la conductividad primitiva entre las dos capas es bastante diferente acercándose a los mismos valores al final de la operación.

Para separar las globulinas de las albúminas empleábamos la combinación de la electrodiálisis y agregado de sales con excelentes resultados. Consiste este método en agregar al suero SO_4K_2 de manera que la concentración oscile entre N/100 y N/1000 de esta sal; luego electrolizamos hasta eliminación de la sal. Repitiendo esta operación 2 ó 3 veces conseguíamos obtener una solución de albúmina libre de electrolitos y globulinas. En esta forma se estudió las propiedades de las albúminas puras.

En caso de tener que electrodiализar sin dilución previa, para ganar tiempo o para evitar una dilución en el líquido, no podemos emplear en la electrodiálisis membranas de pergamino solamente, pues si así lo hiciéramos, acidificaríamos el líquido, llegando a tener un pH comprendido entre 3 y 4.

En estas ocasiones hemos empleado membrana anódica de colodio y catódica de papel pergamino.

También seguimos el método de Ettisch y Ewig que utiliza colodio embebido en albúmina electrodiálizada. En esta forma se consigue electrodiálizar directamente con mayor intensidad de corriente, sin exponerse a una acidificación. En la tabla que sigue damos unos de los protocolos de una experiencia:

Tiempo en minutos	Intensidad de corriente	Reacción del líquido (pH)
0	2 A	7,82
17	2 A	7,19
37	—	6,50
50	—	6,85
90	0,1 A	6,92

El mismo suero electrodiálizado con dos papeles de pergamino da el siguiente resultado:

Tiempo en minutos	Intensidad de corriente	Reacción del líquido (pH)
0	2 A	7,8
17	2 A	6,0
37	—	4,7
50	—	4,8
90	—	5,6

Comparando los cuadros vemos la diferencia notable de reacción en los 2 casos.

Al electrodiálizar una solución de ClNa al 0,5 % con dos membranas de pergamino (membranas cargadas negativamente) se acidifica esta solución, llegando a tener un pH = 3. Al electrodiálizar una solución de ClNa al 5 % con dos membranas positivas (gelatina crómada) se obtiene un pH = 10.

Ruppel y sus colaboradores emplean en sus electrodiálisis, para obtener poca variación en el pH del líquido a electrodiálizar, membranas de origen animal en la parte anódica, las cuales, según estos investigadores, son más permeables para los aniones.

Existen muchos modelos de electrodiálizadores; el más usado es el de Pauli, fabricado por Fritz Köhler, de Leipzig.

ULTRAFILTRACIÓN

Dijimos ya que por filtración podíamos separar las suspensiones groseras de las soluciones coloidales. Estas últimas, pasan a través de los poros del papel de filtro ordinario.

Existe papel de filtro especialmente preparado (embebido en colodio) con poros de distinto tamaño, que nos permite separar soluciones coloidales de cristaloides y también de soluciones coloidales entre sí. Naturalmente, esto último depende del grado de dispersión de la micela de la solución coloidal y del tamaño del poro del papel de filtro. Los papeles de filtro más usados son los preparados por la firma Schleicher y Schüll:

Nº 1450	poro de	4,8 μ
» 598	» »	3,3 μ
» 566	» »	1,7 μ
» 602	» »	1,5 μ

El papel de filtro ordinario tiene poros de 3,3 μ .

Naturalmente estos papeles no retienen las soluciones coloidales, pues la micela tiene un tamaño menor que los poros de estos papeles (0,1 μ y 1 μ).

C. J. Martin, G. Malfitano y H. Beehold encontraron, como veremos más adelante, substancias que permiten la separación por filtración de soluciones coloidales. Este procedimiento se le llama de ultrafiltración.

Si impregnamos el papel de filtro ordinario con colodio, habremos transformado el filtro en ultrafiltro. El ejemplo clásico citado, es el del oro coloidal azul (micela más grande que el oro coloidal rojo-rubí) que filtra por papel de filtro, pero no lo hace por papel impregnado en colodio.

En general podemos decir, que transformamos un papel de filtro en ultrafiltro al gelificarlo (impregnación con algún gel orgánico o inorgánico).

Las membranas ultrafiltrantes tienen los poros tanto más estrechos, cuánto más gelificadas están.

Papel impregnado en hemoglobina al 4 % o en albúmina al 5 % detienen el paso de las micelas de plata coloidal. Vemos

pues que al gelificar el papel en esta forma, transformamos el papel de filtro común en ultrafiltro.

El método corriente para obtener soluciones impregnantes es el siguiente: se embebe nitrocelulosa para colodio en ácido acético glacial, agregándole luego carbonato de potasio.

Para ultrafiltrar soles orgánicos se emplea como sustancia impregnante solución de colodio en alcohol-éter coagulada en toluol.

Hoy día también se usan bujías de porcelana para ultrafiltración. Se aplica la fuerza centrífuga para acelerar la ultrafiltración, especialmente cuando se trata de poca cantidad de líquido.

MEDIDA DEL ULTRAFILTRO

En la ultrafiltración es necesario tener una idea del tamaño del poro del ultrafiltro, para poder determinar el tamaño de la micela que se retiene o ultrafiltra. El método más empleado, es el de las soluciones coloidales «Standart», cuya micela se ha determinado por otro método. Por ejemplo, el rojo congo y el colargol, tienen la micela de $\pm 40 \mu\mu$. En cambio la hemoglobina al 1 % tiene una micela más pequeña ($30 \mu\mu$). Cuando la solución coloidal que queremos ultrafiltrar, tiene una micela de mayor tamaño que $40 \mu\mu$ ensayamos el ultrafiltro con colargol o rojo congo. Si tiene una micela menor de $40 \mu\mu$ y mayor que la micela de la hemoglobina al 1 % ($30 \mu\mu$), tenemos que emplear un ultrafiltro que no deje pasar la hemoglobina a esa concentración. Otro método muy usado, es el de las membranas de Haensch, quien construye una serie de ultrafiltros con números que indican el tiempo en segundos que tardan en pasar 100 cm^3 de H_2O por la membrana haciendo el vacío. Por ejemplo, la membrana 54 indica el tiempo en segundos que tardan en pasar por ella los 100 cm^3 de agua. Naturalmente que la velocidad de pasaje del H_2O está en relación con el tamaño del poro del ultrafiltro, así por ejemplo la membrana 50 tiene poros de mayor tamaño que la número 54.

Beehold da otro método, que permite medir el tamaño de los poros en forma aún más exacta.

El principio del método es el siguiente:

Al sumergir un capilar en el agua parte del líquido asciende; si tratamos de hacer descender este líquido tendremos que hacer una presión en el aire del capilar, que dependerá de la tensión superficial del agua con relación al aire (constante) y del radio del capilar.

Si D es la sección del capilar, p la presión en atmósferas, β la constante capilar, tendremos:

$$D = \frac{4 \beta}{F \cdot 1,033 \cdot 10^5}$$

β , a 18°, es igual a 7,7;

$$D = \frac{4,0 \cdot 7,7}{1 \cdot 1,033 \cdot 10^5}$$

Con esta fórmula obtendremos la presión máxima que es necesaria para hacer pasar el aire por los poros de un filtro mojado. En realidad, cada poro de un ultrafiltro es un capilar y por lo tanto D es el tamaño del poro.

El método de velocidad del pasaje del agua nos permite determinar el tamaño del poro del ultrafiltro aplicando la siguiente fórmula:

$$D = \frac{Q (R + 1) L}{K \cdot S \cdot F \cdot R}$$

D = tamaño de los poros;

Q = cantidad de agua que pasa por la superficie F a presión constante S ;

L = longitud del capilar (es decir espesor del ultrafiltro mojado);

K = constante que depende de la temperatura y clase de líquido;

R = relación entre la superficie de los poros y el resto de la superficie.

Aplicaciones de la ultrafiltración. — Una de las aplicaciones importantes de la ultrafiltración es la destinada a la esterilización del agua.

Empleando membranas ultrafiltrantes especiales podemos detener, no sólo las substancias suspendidas, sino también partes de las disueltas y la totalidad de los microorganismos que contenga. Podemos obtener agua potable en cualquier momento de cualquier parte (pantanos, ríos, etc.), en poco tiempo.

En Göttingen existe una fábrica que construye estos ultrafiltros que los utiliza el ejército alemán en campañas.

También se emplea la ultrafiltración para la purificación de colas, gelatinas, taninos, latex, colorantes, aceites, etc. Tienen también su aplicación en la industria farmacéutica y perfumería. Existe gran número de patentes de membranas especiales, para ultrafiltración que se pueden consultar en el *Kolloid Zeitschrift*.

ELECTROULTRAFILTRACIÓN

A la combinación de la ultrafiltración con la electrodiálisis, Bechhold la llamó electroultrafiltración. Según Bechhold este método así combinado, tiene ventajas sobre la electrodiálisis y ultrafiltración separadas y permite obtener rápidamente soluciones coloidales puras. Este autor da una tabla, donde estudia comparativamente la diálisis, la electrodiálisis, la ultrafiltración y la electroultrafiltración.

	CINa	Azúcar
Diálisis	1	0,3
Ultrafiltración (coloide Hidrófobo) . . .	14	14
Ultrafiltración (coloide Hidrófilo)	4	4
Electrodiálisis (40 v/cm)	168	0,3
Electrodiálisis (40 v/cm)	42	0,3
Electroultrafiltración (40 v/cm)	182-172	14-4

En esta tabla se expresa comparativamente la velocidad de eliminación del CINa y azúcar, notándose inmediatamente que la electroultrafiltración elimina más rápidamente el CINa y el azúcar.

El principio del método es el siguiente:

Se sumerge en la solución coloidal a electroultrafiltrar, 2 ultrafiltros, uno enfrente del otro, conteniendo cada uno en su interior un electrodo de platino. Se hace pasar la corriente eléctrica que descompondrá los electrolitos que contiene la solución coloidal al mismo tiempo se hace el vacío en los 2 ultrafiltros, pasando a uno de ellos los aniones y al otro los cationes; durante esta operación la solución coloidal está en constante agitación para evitar la electroforesis. Debemos terminar esta operación cuando haya pasado más o menos la mitad de la tercera parte del líquido total.

En esta forma habremos eliminado gran parte de los electrolitos que impurificaban la solución coloidal.

ELECTROFORESIS

Si colocamos en un tubo U un sistema heterogéneo (suspensión de arcilla por ejemplo) y establecemos una diferencia de potencial en las superficies, observamos el interesante fenómeno de electroforesis o sea un transporte de la substancia suspendida o coloidal, al cátodo o al ánodo.

En el primer caso el fenómeno se llama catoforesis, en el segundo de anaforesis; la velocidad de transporte de las partículas suspendidas o soluciones coloidales está dada por la fórmula

$$V = \frac{\Sigma DE}{\pi \eta l}$$

Σ = diferencia de potencial que aparece en la superficie que limita las fases;

E = fuerza electromotriz entre los electrodos a la distancia l ;

D = constante dieléctrica del líquido; η constante de la viscosidad.

La electroforesis nos permite estudiar la velocidad de transporte de los iones coloidales, además de la determinación del punto isoelectrico de las mismas como veremos más adelante.

Nosotros hemos estudiados la velocidad de transporte del oro coloidal con las impurezas de preparación y dializado, habiendo obtenido diferencias notables.

En todas nuestras experiencias utilizamos el aparato de Landsteiner-Pauli, que por más perfeccionado, evitar la polarización. En este aparato no se sumergen directamente los electrodos en la suspensión o solución coloidal, sino en un líquido que se prepara que deberá tener la misma densidad y conductibilidad eléctrica. Se puede por otra parte hacer una valoración cuantitativa determinando el transporte por medida directa, en la unidad de tiempo (cm/seg a 1 volt/cm).

El IAg coloidal, por ejemplo, da una velocidad de transporte de $73,26 \cdot 10^{-5}$ cm/sec- 7 volt/cm.

La velocidad de transporte del óxido de aluminio coloidal porte de $73,26 \cdot 10^{-5}$ cm/sec- 1 volt/cm.

ELETRÓSMOSIS

Si en la parte media de un tubo en U colocamos un tabique poroso (algodón, sílice, carbón, etc.), y llenamos ese tubo con agua, observaremos una vez establecida la diferencia de potencial, el fenómeno de transporte del agua a una de las ramas del tubo en U . A este fenómeno se le llamó electrósmosis u ósmosis eléctrica.

Existe en toda suspensión o solución coloidal una diferencia de potencia entre la fase dispersa y dispersante. El volumen del líquido desplazado en la unidad del tiempo está dado por la expresión:

$$V = \frac{S \Sigma E D}{4 \pi \eta l}$$

S = sección del líquido que se desplaza. Las otras letras tienen el mismo significado que las de la fórmula anterior.

Wiedeman fué quien por primera vez estableció el desplazamiento del líquido, llegando a enunciar dos leyes. En una establece que el volumen del líquido transportable sólo depende de la intensidad de corriente, siendo independiente del espesor y la superficie de la capa porosa.

En la otra trata de la presión hidrostática provocada por la electrósmosis, encontrando que la diferencia de presión que se produce a ambos lados de la pared porosa, puede expresarse así:

$$P = R \frac{IH\delta}{S}$$

R = constante;

δ = espesor de la pared porosa;

I = intensidad de corriente;

S = sección de pared porosa.

Más tarde Quincke considerando que la pared porosa está formada por un monojo de capilares tortuosos por donde atraviesa el líquido estudia el efecto de la corriente, sobre los líquidos contenidos en tubos capilares. Llega en esta forma a establecer las mismas leyes de Weideman (para la electrósmosis) sobre el desplazamiento de los líquidos en los tubos capilares. Quincke demuestra que el fenómeno de electrósmosis se produce con toda clase de suspensiones (azufre, cuarzo, algodón, etc.), cambiando de sentido muchas veces al variar la fase dispersante.

Más tarde Helmholtz llega a la conclusión que todos estos fenómenos se producen debido a que la fase dispersa suspendida en el agua se recubre de 2 capas líquidas cargadas con electricidades de distinto signo. La capa que envuelve al sólido fija la otra de signo contrario móvil. El origen de esta carga aún no es bien conocida. La electrósmosis se aplica industrialmente; existe una sociedad en Berlín (Electrosmose A. G.) fundada por el conde B. Schwerin, que dedica sus actividades a la explotación de numerosas patentes.

Por este procedimiento se obtiene industrialmente agua pura, casi tan buena como el agua destilada ($1.10^{-5} \Omega r$) muy utilizada en fábricas industriales. Otra de las aplicaciones de gran porvenir es la que trata de la deshidratación por vía electrosmótica.

La turba no se emplea como combustible debido al alto porcentaje de agua que contiene. Por vía electrosmótica ha sido posible deshidratarla parcialmente haciéndola utilizable.

El costo de esta operación es pequeño, siendo mucho más

bajo que el método de por deshidratación por el calor. También se lo utiliza en la purificación del caolín y arcillas.

Por electrósmosis puede prepararse sílice pura (conocida con el nombre de Osmoil, Salusil, etc.), muy usada en perfumería; además ésta se emplea con ventaja en la purificación de glicerina, celulosa, azúcar, etc. Y por último también como método de extracción (obtención de alcaloides).

Estas operaciones se hacen con membranas especiales.

BIBLIOGRAFIA

- (1) H. FREUNDLICH, *Kapillarchemie*, Año 1922.
- (2) P. MAURICE VÉZES, *Leçons de Chimie Physique*, Año 1927.
- (3) THE SVEDBERG, *Herstellung Kolloider Lösungen*, Año 1922.
- (4) L. MICHAELIS, *The effects of Ions in Colloidal Systems*, 1925.
- (5) R. WERNICKE, *Curso de Física Biológica*, Año 1931.
- (6) G. GENIS, *Osmose Dialyse Ultrafiltration*, Año 1923.
- (7) W. PAULI y E. VALKÓ, *Elektrochemie der Kolloide*, Año 1929.
- (8) W. OSTWALD, *Die Welt, der Vernachlässigten Dimensionen*, Año 1922.
- (9) M. SPIEGEL ADOLF, *Elektrodialyse (Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden)*, Año 1927.
- (10) THE SVEDBERG, *Molekulargewichtsbestimmung der Eiweißkörper durch Zentrifugierung*, «Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden», Año 1927.
- (11) H. BECHOLD, *Ultrafiltration und Elekt-Ultrafiltration*, «Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden», Año 1927.
- (12) A. TISELIUS, *Die Methoden zur Bestimmung der Beweglichkeit un der Ladung Kolloider Teilchen* «Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden», Año 1927,

BREVIARIO PESIMISTA

—Esto no lo enseñó, dice el Prof. X, porque más tarde lo verán con el Prof. Z. Algunos años después.

—Esto no lo enseñó, dice el Prof. Z, porque ya deben haberlo visto con el Prof. X.

El alumno piensa: — estos maestros son como ciertos diccionarios: — *tal cosa, véase tal otra; tal otra, véase tal cosa*; ambos nos dejan en ayunas.

Ya se dijo en otra ocasión:

“El Deber es aquello que esperamos que hagan los demás”.

* * *

El olvido de aquel químico fué la nota trágica del año. Cuando al comenzar la clase descubrió que había dejado en casa sus apuntes, quedó bruscamente despojado de su ciencia: había retrocedido varios siglos. Por ausencia de la varita mágica de sus papeles, se encontró de un salto en los tiempos de la Alquimia.

Recordaba la tragedia del prestidigitador que en el momento culminante de la prueba descubrió que no había escondido en su bolsillo los dos conejos habituales.

* * *

Aquel profesor aseguraba que su inacción obedecía a un *cansancio cerebral*. Se asemejaba singularmente a aquellos enfermos que localizan un dolor en la pierna amputada.

* * *

El crepúsculo de los dioses.

Es dable observar, a veces, esos espectáculos penosos de viejos maestros que arrastran fatigosamente por las aulas, año tras año, el pesado bagaje de su ciencia inmóvil. Son los ex-legionarios, los que no supieron irse a hora.

¡Saber retirarse a tiempo! He ahí una gran virtud que desconocen muchos maestros. La presencia del autor en descenso es, a veces, nefasta para la justa valoración de una obra de mérito.

Tal como las grandes divas y los toreros, los profesores debieran tener su “serata d'onore” o su función de despedida, y saber cortarse la coleta a tiempo.

Una retirada por el foro, todavía en pleno éxito, es siempre más agradable que el espectáculo de una sala o un aula desiertas.

* * *

Ante aquellos pedagogos que lo saben *todo*, el alumno se llega con cautela, como quien examina un explosivo. Pero si al cabo de una hora descubre que se halla ante un simple cohete, no vacila en utilizarlo por un año en fuegos de artificio para su propio regocijo.

* * *

El Dr. J. Sch. . . ., mil años atrás hubiera sido un genio; 500 años después, sólo un hombre normal. En la actualidad era profesor universitario.

(De “*El Sacerdocio del Magisterio*” por J. AUSWEIDMANN).

Sherlock Swann, Jr, R. D. Snow
y D. B. Keyes (de la Univers. de Illinois)

HIDRATACION CATALITICA DE LAS OLEFINAS ⁽¹⁾

Este estudio se refiere a las condiciones necesarias para el pasaje de olefinas bajo presión a alcoholes, por hidratación catalítica. Se basa en que la *concentración de equilibrio* de los alcoholes es pequeña a presiones inferiores a 800 libras por pulgada cuadrada, usando como catalizadores soluciones diluidas de ácidos y sales halóideas, a temperaturas menores que 200° C.

Cuando se incrementa la concentración de los ácidos clorhídrico e iodhídrico, se favorece la formación de los alquil-haluros, sin aparente mejora del rendimiento alcohólico; ésto indica certeramente la acción catalítica hidratante de los ácidos halogenados diluidos.

En los últimos diez años ha habido una demanda creciente de alcoholes alifáticos inferiores; para utilizarlos como disolventes o combustibles «antiknock» en los motores. Una vasta fuente virtual de estos alcoholes existe en los hidrocarburos no saturados de los gases de cracking; un proceso comercial económico de hidratación de olefinas será viable cuando sea posible el empleo de estos gases. Con este intento se han examinado muchos ensayos, tendientes al desenvolvimiento de ese proceso. El método However, único que hasta la fecha ha logrado rendimientos industriales, es indirecto; la olefina reacciona con ác. sulfúrico relativamente concentrado, forma el ác. alquil-sulfúrico posteriormente hidrolizado y el alcohol se separa por destilación. Este procedimiento exige un ácido concentrado y además da productos polimerizados en cierta cantidad; es decir, que presenta dos desventajas. Lógicamente,

(1) Traducido del *Ind. and Eng. Chem.*, Octubre 1930.

un método catalítico de adición directa de agua a la olefina constituiría lo ideal. El trabajo que va a continuación fué examinado hacia ese logro.

Historia. — Butlerow y Goriainow (⁴) establecieron que el isobutileno, amileno y heptileno reaccionaban lentamente a temperatura ordinaria con 10 % de ác. nítrico o sulfúrico, para formar los correspondientes alcoholes. Calentando a 100° comprobaron que sólo se intensificaba la polimerización. Brooks y Humphrey (⁵) hicieron posteriormente el estudio completo del papel del ác. sulfúrico en esta reacción e indicaron que en ciertas condiciones el proceso era catalítico.

Miklaschewsky (¹³) demuestra que el isobutileno y algunos amilenos y exilenos pueden ser hidratados con 5-10 % de soluciones de ács. fórmico, acético u oxálico, sin apreciable polimerización.

Solonina (¹⁶) comprueba la producción de propileno-glicol, calentando a reflujo alcohol alílico con 10 % en peso de ác. clorhídrico. Michael y Brunel (¹⁴) observan que cuando reacciona el isobutileno con ác. iodhídrico, el ioduro respectivo se forma casi enteramente a concentraciones superiores del 60 % en ácido, pero como la concentración decrece en seguida, el porcentaje de alcohol formado incrementa rápidamente. Con trimetiletileno y ác. bromhídrico establecieron más tarde que con ác. de concentración 9,66 normal se obtenía casi completamente el bromuro y por debajo de 5,54 normal, solamente alcohol. Concentraciones intermedias daban mezclas del haluro y alcohol. Como la relación de formación del alcohol es del mismo orden de magnitud que la relación de hidrólisis del haluro, ellos terminan diciendo que éste se forma primero y posteriormente se hidroliza. Klever y Glaser (¹²) llegan a la misma conclusión y agregan que la hidratación del etileno en contacto con ácidos minerales diluidos (6-9 %), es muy débil a 100°C y presión normal; altas temperaturas y presiones aumentan considerablemente la velocidad de reacción. A 200°C y 100 atm., sin catalizador, solamente 0,0008 mol. de etileno se hidrolizaba por mol. de agua, mientras que con 1,93 % de ác. clorhídrico se hidrolizaba más de 1 mol. de etileno por mol. de ácido.

Johannsen y Gross ⁽¹¹⁾ demandan para sí un proceso de hidratación del etileno a 200°C y 20 atm. con 4,3 % de solución clorhídrica. Smith y Bridges ⁽¹⁷⁾ reservan otro método a 200° - 300°C y altas presiones, en presencia de soluciones acuosas o suspensiones de sales afines por el etileno, tales como nitrato de plata, cloruro cuproso y cloruro mercurio.

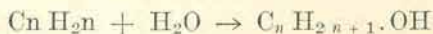
La I. G. Farbenindustrie ⁽¹⁹⁾ y Carpmel ⁽⁵⁾ patentan procesos para la producción de alcoholes secundarios y terciarios por reacción de las olefinas con ácido diluido, en presencia de sales de cobre, bismuto o plata, a elevadas temperaturas y presiones.

Por último, Slade ⁽¹⁶⁾ patenta otro proceso para el alcohol etílico y Mc Kee y Burke ⁽¹³⁾ otro para alcoholes superiores, por hidratación en *faz de vapor*, empleando una mezcla de vapor y olefinas a 350° - 500°C y presiones de 25 a 200 atm, en presencia de óxidos deshidratantes catalíticos, como alúmina, thorina, zirconia, etc.

Teoría. — Los datos sobre calores específicos, calores de combustión y equilibrio no son suficientes para un cálculo termodinámico serio de las posibilidades que ofrece la reacción de hidratación. Francis y Kleinschmidt ^(6, 7) llegan a una ecuación

$$\Delta F = - 5320 + 815 n + 17,2 T - 0,5 nt$$

para la formación de alcoholes por hidratación de olefinas:



Para el alcohol etílico es:

$$\Delta F = - 3690 + 16,2 T$$

e indica que la reacción se cumpliría de modo muy escaso a temperatura ordinaria, con tendencia a decrecer por incremento de la temperatura. Altas presiones desplazarán la reacción a la formación de alcohol. Las mejores condiciones deberán ser: muy altas presiones, la temperatura indispensa-

ble para que pueda cumplirse la reacción y un catalizador que desplace el equilibrio del sistema a la temperatura dada y en tiempo razonable. Una substancia, tal como el nitrato de plata o cloruro cuproso, que pueda acentuar la solubilidad de la olefina en la faz acuosa, ejercerá una influencia favorable sobre la velocidad y grado de la hidratación. Se ha comprobado que el ac. clorhídrico seco es un agente deshidratante muy activo. Existe también la posibilidad de que en presencia de grandes cantidades de agua, el ácido catalice la reacción de hidratación; este es el fundamento de la hidratación catalítica del alcohol alílico a propilenoglicol ⁽⁹⁾. Por ello se decidió ensayar el efecto catalítico del ac. clorhídrico y unas pocas sales en la hidratación del etileno y propileno.

Aparato. — El grabado adjunto muestra el aparato empleado. Esencialmente, consta de una cámara de reacción sumergida en baño de aceite, cuya temperatura se controla termostáticamente.

La cámara, limitada para un trabajo seguro a 1000 libras de presión por pulgada cuadrada, es una bomba Parr de oxígeno, sin su válvula automática de escape. Para evitar toda corrosión fué revestida con un alto vaso de Pirex. Durante la primera serie de experiencias, la guarnición de caucho de la bomba Parr era reemplazada por cordones de asbesto embebidos de una mezcla reciente de litargirio y glicerina; últimamente se usaba una guarnición de plomo. La bomba se halla conectada al tablero de control, que lleva un manómetro, válvula de seguridad, una conexión a la fuente de hidrocarburo, por medio de un empalme especial y un tubo de cobre de alta presión, de $\frac{1}{4}$ por $\frac{1}{15}$ pulgadas. Curvando éste en tres vueltas, cada una de un pie aproximadamente y empalmando el tubo de presión al extremo estacionario en ángulo recto, doblado exactamente a espaldas del tablero de control, se permite a la cámara de reacción su movimiento de agitación sin que las conexiones del tubo se desajusten. El agitador imaginado consiste en un anillo de 3 pulgadas de ancho, dentro del cual se ajusta la bomba y montado sobre un eje, de suerte que pueda ser balanceado por la excéntrica.

Método experimental.— Colocada en la bomba las soluciones acuosas empleadas, aquélla se ajusta y conecta al sistema. En las experiencias con etileno, el gas era admitido hasta alcanzar 500 libras de presión, después de lo cual se ponía en marcha las bobinas de calefacción y el agitador. Los ajustes finales de presión se hacen después que el baño ha alcanzado la temperatura de operación. Sin embargo, dado que la presión del vapor de propileno era de 18 libras por pulgada cuadrada era necesario, cuando se trabajaba con este gas, enfriar primero la cámara de reacción con hielo y dejar abierto el paso del gas hasta que alcanzada la precisa cantidad, el propileno se licuaba. Recién se cerraba la llave del gas. El subsiguiente calentamiento con el baño de aceite produce presiones de trabajo de 600-800 libras en el vaso de reacción. Cumplido el tiempo establecido, se detenía el agitador y la calefacción. La bomba era retirada del baño de aceite sin desconectarla del resto del sistema y enfriada en un recipiente con agua de hielo, observando de tanto el manómetro, hasta que se estabilizara la presión. Este enfriamiento era muy necesario, a fin de reducir en lo posible las pérdidas de alcohol o alquil-haluro, cuando se ponía en libertad el gas interior a presión. Desconectada la bomba, se procedía a su apertura. En todos los casos, el líquido devolvía cantidades considerables de gas (bastante espuma bajo la tapa del vaso) aún después de haber sido retirado el producto de la bomba; por ésto, el líquido debe mantener disueltas, seguramente, grandes cantidades de gas durante la operación.

El método de dosaje para el alcohol, usado en la primera serie de experiencias ⁽¹⁸⁾ consiste en agregar una cantidad medida de solución de permanganato potásico a una porción conocida del líquido extraído (alcalinizado primero con una barrita de hidrato potásico). Después de 24 horas de calentamiento al vapor en vaso cerrado, se titulaba el exceso de permanganato con tiosulfato sódico. El dosaje de soluciones conocidas comprobó satisfactoriamente la exactitud de este método.

Los resultados de estas experiencias se dan en la tabla nº I.

TABLA I. — *Efectos de diferentes catalizadores sobre la hidratación del Etileno y Propileno*

Experiencia	Presión en libras/pulgada ²	Temperatura °C	Tiempo en horas	Catalizador	Concentr. de alcohol % ₀ en peso
HIDRATACIÓN DEL ETILENO					
1	600	135	21	5 % HCl	0,09
2	600	135	2	5 % HCl	0,13
3	600	135	1	5 % HCl	0,11
4	600	200	1	5 % HCl	0,06
5	600	150	1	HgCl ₂ + 5 % HCl	0,03
6	600	150	1	AgNO ₃	0,14
7	600	100	1	5 % HCl	0,06
8	600	125	1	5 % HCl	0,10
9	600	150	1	Ninguno	0,007
10	800	150	21	5 % HCl	0,10
11	800	150	2	5 % HCl	0,15
12	800	150	1	5 % HCl	0,132
13	800	200	1	5 % HCl	0,088
14	800	150	1	HgCl ₂	0,045
15	800	150	1	AgNO ₃	0,202
16	800	100	1	5 % HCl	0,087
17	800	125	1	5 % HCl	0,14
18	800	150	1	Ninguno	0,008
HIDRATACIÓN DEL PROPILENO					
19	600		1	5 % HCl	0,44
20	600		1	AgNO ₃	0,22
21	800		1	5 % HCl	0,63
22	800		1	AgNO ₃	0,316
23	800		1	AgNO ₃	0,29

Los ensayos con etileno de la tabla nº II se efectuaron de modo similar, excepto el método de análisis, modificado algún tanto. El producto de reacción de la bomba era enfriado y cuidadosamente neutralizado con solución concentrada de hidrato

potásico; luego se destilaba hasta recoger más de la mitad de su volumen. Este líquido que contenía todo el alcohol obtenido, sin sustancias inorgánicas, era sometido al método analítico de *combustión líquida*, descrito por Franz y Lutze (8).

TABLA II. — *Efectos de las distintas concentraciones de los ácidos en la hidratación del etileno*

Presión 800 libras por pulgada cuadrada
 Temperatura 150°C
 Tiempo de experiencia 3 horas
 Carga de sol. acuosa. 150 cm³

Experiencia	Catalizador	Concentr. de alcohol % en peso	Resto de Alkil-haluros-grs.
25	Ninguno	0,00647	—
26	Ninguno	0,00016	—
27	5 % HCl ^a	0,0034	—
28	5 % HCl	0,0038	—
29	10 % HCl	0,0867	—
30	15 % HCl	0,083	—
31	20 % HCl	0,052	—
32	25 % HCl	0,063	—
33	25 % HI	0,122	0,5
34	45 % HI	0,141	24,0 ^b
35	35 % HI	—	10
36	170 grs. de HI, 45 % 18 grs. HCl (conc.)	0,073	30
37	10 % HCl + AlCl ₃ (Sat.)	0,0479	—
38	10 % HCl + Cu ₂ Cl ₂ (Sat.)	0,0452	—
39	10 % HCl + 1 % BiCl ₃	0,0335	—
40	10 % HCl + 1 % HgCl ₂	0,061	—
41	20 % HNO ₃ + 1 % AgNO ₃	0,0043	—
42	40 % HBr	0,0833	4,5
43	20 % HBr	0,0842	—
44	11 % HBr	0,0378	—

^a - Todos los porcentajes en peso.

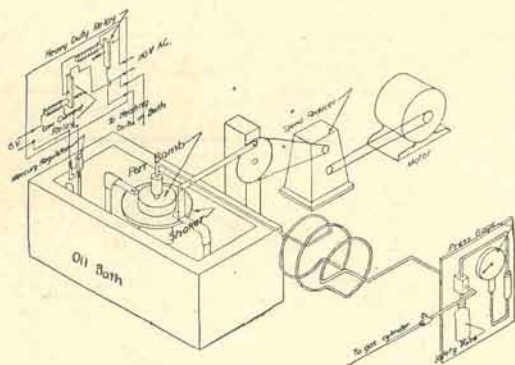
^b - Hierven a 71,8-72,2°.

— *La Moral y la Higiene son dos ciencias vacías, ineficaces y ridículas, cuando no se basan en un conocimiento previo y en un respeto previo de la naturaleza.*

G. MARAÑÓN.

El alcohol era oxidado por persulfato de amonio y el anh. carbónico formado, arrastrado por una corriente de aire purificado al través de una torre conteniendo *anhidrona* o *ascavita*, en la cual el gas era absorbido y pesado. Este método fué ensayado con soluciones conocidas de alcohol y ac. acético y es mucho más rápido que el anterior.

En vista de los resultados obtenidos por Michael y Bruner (¹⁴), creyóse de interés investigar la acción de las altas concentraciones de los ácidos halóideos.



Discusión. — Prácticamente la hidratación no se cumple en presencia de agua solamente.

La formación de cantidades perceptibles de alcohol, en presencia de ácidos halóideos y algunas sales, indica que estas sustancias han funcionado como catalizadores. Aparentemente, el equilibrio se alcanza rápidamente y no se observa incremento apreciable en la formación de alcohol después de las dos primeras horas. La concentración de equilibrio de alcohol es muy pequeña, como lo predecían las consideraciones teóricas. Si el verdadero equilibrio ha sido alcanzado rápidamente en estas experiencias, ello demuestra que pueden realizarse en la faz acuosa gran número de ensayos con las olefinas, en orden de obtención comercial de productivas concentraciones de alcohol, a partir del etileno y propileno.

Incrementando la concentración de los ácidos clorhídrico y iodhídrico se favorece la producción de alquil-haluros, sin beneficio aparente en la formación alcohólica. Con el ácido concen-

trado se obtienen grandes proporciones de alquil-haluro. Puesto que ellos son de cómoda obtención en gran cantidad y pueden ser fácilmente hidrolizados fotoquímica (2) o catalíticamente (1), es posible desarrollar un proceso indirecto que comprenda tres etapas: formación del alquil-haluro, su hidrólisis y la re-concentración del ácido.

NOTA.—*Badische Anilin und Sodafabrik* (1) obtiene cerca del 100 % de alcohol con una mezcla de 1 p. en peso de cloruro de etilo y 10 p. de vapor de agua, que circula sobre un catalizador compuesto de carbón de leña activado con 5 % de sulfato de zinc (o de cobre, o cadmio o cloruro de zinc),

Puede continuarse un estudio sobre el equilibrio entre los ácidos-halóideos y las olefinas.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) *Badische Anilin und Sodafabrik*, Patente alemana 413447: *Chem. Zentr.*, **96**, (II), 429 (1925).
 - (2) BENRATH, *Ann.*, **382**, 223 (1911).
 - (3) BROOKS y HUMPHREY, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 822 (1918).
 - (4) BUTLEROW y GARIANOW, *Ann.*, **169**, 147 (1873); **180**, 245 (1875).
 - (5) CARPMEAL, Patente inglesa 324897 (1925).
 - (6) FRANCIS, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 253, (1928).
 - (7) FRANCIS y KLEINSCHMIDT, *Oil gas J.*, **27**, 118 (Diciembre 5, 1929).
 - (8) FRANZ y LETZE, *Ber.*, **57** B, 768 (1924).
 - (9) GRISWOLD, Universidad de Illinois, Tesis, 1928.
 - (10) *I. G. Farbenindustrie*, Patente francesa, 662968 (1928).
 - (11) JOHANNSEN y GROSS, Patente norteamericana, 1607459 (1926).
 - (12) KLESER y GLASSER, *Mitt. Chem. tech. Inst. Tech. Hochschule Karlsruhe*, No 1, (1923); *C. A.*, **18**, 1976 (1924).
 - (13) Mc KEE y BURKE, Patente Norteamericana, 1738785 (1929).
 - (14) MICHAEL y BRUNEL, *Ann. Chem. J.*, **48**, 267 (1912).
 - (15) MIKLASCHEWSKY, *Ber.*, **24**, Ref. 269 (1891).
 - (16) SLADE, Patente inglesa, 308859 (1925).
 - (17) SMITH y BRIDGES, Patente inglesa, 305468 (1928).
 - (18) SMITH y GILLIAND, tesis no publicada.
 - (19) SOLONINA, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **19**, 302 (1888).
-

Lewis B. Winter

del Hospital St. Thomas, de Londres

NATURALEZA DEL AZUCAR DE LA SANGRE ⁽¹⁾

Pocas veces se ha intentado la separación del azúcar de la sangre. Hedón [1898] trabajó con la sangre de perros *despancreatizados*; las proteínas eran separadas por diálisis durante varios días, a baja temperatura y la solución de azúcar se evaporaba hasta jarabe en vaso abierto a 60-70°. Luego se purificaba parcialmente por precipitación con acetato neutro de plomo y el filtrado se evaporaba, una vez eliminado el metal. Precipitada el azúcar por el éter se transformaba en glucosazona por calentamiento con fenilhidracina. El poder reductor determinado por titulación con solución Fehling, acusaba una cantidad mayor de glucosa, que la dosificada por actividad óptica. Los resultados con sangre de caballo eran semejantes; el contenido de azúcar medido con polarímetro, era aproximadamente la mitad de los productos apreciados por titulación. Hedón estableció una completa concordancia entre los dos métodos para el caso del azúcar aislada de orina diabética y concluyó diciendo que el azúcar urinario es diferente al azúcar de la sangre porque sobreviene alguna modificación en el momento de su excreción. Hanriot [1898] usó para sus experiencias sangre de caballo, que desproteinizaba por ebullición con sulfato sódico; el filtrado era concentrado y el jarabe purificado por repetidas disoluciones en alcohol metílico y precipitaciones con éter. Obtenía un polvo seco, sobre el que determinaba el azúcar por Fehling y polarimétricamente, con buena concordancia entre ambos métodos; el azúcar podía ser convertida en glucosazona o paracloralosa. En ninguno de los análisis de Hedón o Hanriot o por los puntos de fusión de las

(1) Trad. de *The Biochemical Journal*, No 4, 1930.

substancias aisladas por ellos se manifestaba el azúcar lo bastante pura para apreciar la mutarrotación. El contenido de glucosa dado por el polarímetro era deducido del valor medio $\alpha + \beta$ glucosa; el mismo valor fué usado en los cálculos del contenido en azúcar del filtrado de sangre, por Winter y Smith [1923] y comparados los resultados con los valores de cupro-reducción. Se comprobó que los filtrados de sangre de hombres normales y animales ofrecían marcadas diferencias en los resultados si se empleaba en los dosajes uno u otro método, pero estas diferencias desaparecían después de varios días. Por otra parte, en la diabetes los valores diferían siempre, lo que dió a suponer que en ambos casos los azúcares eran diferentes. Seguidamente, Ludsgaard y Holboll [1925] llegaron a una conclusión similar. Denis y Hume [1924] repitieron las experiencias de Winter y Smith y concluyen diciendo que los cambios de actividad óptica eran debidos a contaminaciones de microorganismos; las variaciones serían de signo, según ellos. Pero todas estas y aquellas observaciones se hicieron con soluciones de azúcar impurificadas por otras substancias. El objeto del presente trabajo era separar el azúcar de sangre normal de un modo tal que fuera posible identificarla con certeza.

Método experimental. — Se ha empleado únicamente sangre de conejo. Muerto el animal por un golpe en la cabeza, se le secciona la garganta, recibiendo la sangre en un vaso poco profundo. Se la bate rápidamente para desfibrinarla y se mide su volumen. Precipitamos las proteínas con el reactivo Folin y Wu y diluimos con 7 volúmenes de agua. Después de vigorosa agitación la mezcla se deja reposar por una hora y luego se filtra a través de papeles bien lavados con agua. El volumen total del filtrado mide 800 cm³, para 100 cm³ de sangre. La concentración se realiza al vacío, a 35-40°, hasta un volumen mitad de la sangre primitiva, lo que se termina en 2-3 horas. Se trasvasa la solución concentrada a un frasco, enjuagando el recipiente anterior con solución saturada de acetato de plomo, a razón de 0,5 cm³ por cada cm³ de sangre; este líquido se agrega a la sangre. Después de agitada la mezcla, se abandona por una hora. El volumen precipitado es centrifugado y lavado con pequeñas porciones de agua. La solución límpida

se enfría al hielo, se alcaliniza con bastante amoníaco y se deja sobre el hielo por varias horas, lo mismo que el precipitado separado. Agregamos al líquido solución de acetato, en cantidad de ocho veces menor que la primera dosis y nuevamente una cantidad pequeña de amoníaco. Se centrifuga en el frasco ya usado, se decanta y el segundo precipitado se agita con alcohol de 80 %, deshaciendo los pedazos hasta homogenizarlo todo, hecho lo cual se decanta, repitiendo el lavado. Los vasos con los precipitados se llevan al vacío, sobre ác. sulfúrico, desecándolos casi por completo. El residuo seco se pesa y coloca en un vaso de centrifuga. Por cada gramo se agregan 2 cm³ de ác. sulfúrico 2 *N* y la masa se disgrega con una varilla; a los 10' la descomposición es total. Si el producto no fuera bastante ácido al tornasol, agréguese nuevamente del ácido anterior, hasta que una prueba demuestre una reacción franca. Se trasvasa el líquido a una probeta graduada y el precipitado se agita con poca agua, agregando el líquido total a la primera solución. Se anota el volumen; la solución se pasa a un frasco pequeño, adicionándole gradualmente cuatro volúmenes de alcohol, agitando entre cada adición. El precipitado de plomo se lava dos veces con 5 cm³ de alcohol de 80 % y los lavados se agregan al frasco. Es conveniente dejar a éste en la heladera por un día para una completa precipitación; toda prisa en este detalle, sólo ocasionará posteriores retardos. La solución alcohólica del azúcar se centrifuga y el líquido, que debe ser bien transparente, se decanta. Es mejor no lavar el precipitado, pues tiene tendencia a formar suspensiones coloidales. Se enfría la solución en hielo y se le adiciona un ligero exceso de solución de barita en alcohol metílico al 10 %. Después de estacionada en lugar frío por una hora, el compuesto de bario sese para en la centrifuga, lavando dos veces con alcohol de 80 %. Se suspende el precipitado en 80-100 cm³ de alcohol de 80 %, calentado a 40° y se descompone por una corriente de CO₂, que dure dos horas. Después de un día en la heladera se filtra el carbonato y la solución se evapora completamente, bajo presión reducida. Al vaso de evaporación se agrega 15 cm³ de alcohol de 80 %, se filtra por alguna traza de substancia insoluble y evapora lentamente la solución, sobre ác. sulfúrico. El jarabe, algo coloreado, empieza a crista-

lizar agitando un poco. Muy pronto se obtiene una masa cristalina que se lava rápidamente con alcohol, y se seca. De 100 cm³ de sangre se obtuvieron 36 mgr. El producto bruto de α -glucosa obtenido se reocrystaliza dos veces en alcohol metílico anhidro, dejando que la solución evapore lentamente a temperatura ordinaria; el azúcar cristaliza en agujas finas que se lavan con alcohol y se secan al vacío sobre ác. sulfúrico.

Punto de fusión. — 145-146° (sin corregir).

Análisis (Microanálisis efectuados por el doctor Ing. A. Schoeller, de Berlín).

C 39,87 — 39,73 %
H 6,71 — 6,64 %

Calculado para C₆H₁₂O₆:

C 40,00 %
H 6,66 %

Actividad óptica. — Todas las mediciones se hicieron con tubo de 1 dm y 4 mm de diámetro. Se necesitan 1,5 cm³ de solución y es posible obtener con este tubo un alto grado de exactitud, tal como con uno de calibre corriente. El polarímetro usado era uno de campo triple; se trabajó con un ángulo de media sombra de 1°; la exactitud de todas las medidas es de 0,02°. La substancia ofreció mutarrotación en agua y alcohol metílico anhidro y la relación de cambio en la solución reciente es lenta.

1° 17,4 mgr se disolvieron en 1,6010 gr de agua; $c = 1,08$.

Tiempo (en horas)	0,08	1	1,5	3,1	9	18
α	+ 1,36	1,00	0,9	0,8	0,66	0,66°
$[\alpha]_{5461}^{14^\circ}$	+125	92	83	74	61	61°

2° 8,4 mgr se disolvieron en 1,6155 g de alcohol metílico ($d = 0,799$); $c = 0,41$.

Tiempo (en horas)	0,08	7	22	44
α	+ 0,56	0,52	0,50	0,46°
$[\alpha]_{5461}^{14^\circ}$	+136	126	121	112°

Peso molecular. — La determinación se realizó por el método Barger. El disolvente usado fué alcohol metílico con 25 % de agua y la úrea como control. 10,5 mgr de azúcar eran disueltos en 0,522 g de alcohol metílico ($d = 878$), obteniendo una concentración de 17,6 g por litro. Se encerró esta solución en tubos capilares, con la solución úrea. El tubo 1 contenía 0,09 M. el tubo 2, 0,1 M y el tubo 3, 0,11 M de úrea. Después de la operación, los tubos se dejaron por 15 horas a la temperatura ambiente. En el tubo 1, la úrea era hipotónica, en el 3, hipertónica; en el 2, no hubo incremento ni disminución en el tamaño de las gotas, dando un peso molecular de 176. En otra experiencia se obtuvo un valor de 188.

Preparación de la fenilosazona. — 85 mgr de azúcar se disolvieron en 4,5 cm³ de agua y se agregaron 0,25 g de clorhidrato de fenilhidracina, más 0,55 g de acetato sódico. La mezcla se calentó a baño maría por media hora y enfriada lentamente. Separados los cristales, se lavaron con agua y re-cristalizados en alcohol diluído. Rendimiento, 32 mgr. Rápidamente determinado, el punto de fusión era 208-210°; sin cambios cuando se mezclaba la substancia con glucosazona. La actividad óptica se observó disolviendo en 1,5 g de una mezcla de cuatro partes de alcohol absoluto y 6 p. de piridina ($d = 0,873$), 8,7 mgr de producto; $c = 0,5$.

Tiempo (en horas)	0,25	22
α	— 0,40	0,22°
$[\alpha]_{5461}^{15^{\circ}}$	— 80	40°

Análisis.

C	59,76 — 69,92 %
H	6,28 — 6,18 %
N	16,57 — 15,54 %

Calculado para $C_6H_{10}O_4(N:NH.C_6H_5)_2$:

C	60,33 %
H	6,14 %
N	15,64 %

Preparación del β-penta-acetato. — Una mezcla de 0,14 g de azúcar y 0,07 g de acetato sódico recién fundido, se calentaba con 0,7 cm³ de anhídrido acético, en un pequeño tubo provisto de refrigerante a reflujo. Después de 2 horas, se agregaron 4 cm³ de agua a 100°; el aceite que precipitaba en seguida, cristalizaba por agitación. El producto se lavaba varias veces con agua caliente y se recrystalizaba tres veces en alcohol etílico de 90 %, para tratar de separar en lo posible el α-compuesto. Rendimiento, 34 mgr; punto de fusión = 124-125°; $[\alpha]_{5461}^{13} = + 5,5^{\circ}$ (en cloroformo).

Análisis.

C 48,84 — 49,54 %
H 5,77 — 5,90 %

Calculado para C₆H₇O₆(OC.CH₃)₅:

C 49,23 %
H 5,64 %

Recapitulando las experiencias anteriores, se deduce que el azúcar de la sangre está constituido, en gran parte por lo menos, de glucopiranosos. En el curso de este trabajo no ha sido posible comparar la presencia de algún otro compuesto similar. El porcentaje aceptado de substancias reductoras de la sangre es de 0,08 — 0,1 % y el rendimiento de glucosa cristalizada logrado, tomando en cuenta las variadas operaciones del método, da a suponer que pueden hallarse presente sólo vestigios de otros azúcares. Esta cuestión se halla íntimamente ligada al metabolismo de la lactosa y será objeto de una futura comunicación. En numerosos ensayos con las aguas madres, se ha tratado de obtener nuevas cristalizaciones de glucosa; el jarabe logrado era siempre fuertemente dextrógiro y daba glucosazona con fenilhidracina.

El origen del azúcar de la sangre en las dietas es el glicógeno hepático. Trabajos recientes sobre la constitución de este polisacárido concuerdan en representarlo como una conjuga-

ción encadenada de unidades α -glucosa [Haworth, Hirts y Webb 1929]. Cuando la α -glucosa se libera *in vivo* por acción de la diastasa hepática, parece probable que por influencia de la temperatura animal y alcalinidad de la sangre, se estableciera rápidamente un equilibrio de α - y β estereoisómeros, salvo que actúen otros factores desconocidos todavía. Allot [1928], trabajando con conejos no pudo establecer una diferencia precisa entre las curvas del azúcar sanguíneo, después de la inyección de cualquiera de los isómeros o de la mezcla de equilibrio.

La explicación de los bajos valores obtenidos cuando se dosa por el polarímetro el azúcar obtenida de filtrados de sangre desproteinizada no es todavía clara. Se ha sugerido [Holden, 1926] que el glutathión o el ergothionón [Sjollem, 1927] pueden ser la causa, pero las experiencias con conejos después de una dosis de insulina [Winter y Smith, 1924] son difíciles de conciliar con esta hipótesis. Cuando se movilizaba azúcar a la sangre, bajo la acción de la insulina y se examinaba polarimétricamente el filtrado sanguíneo, siempre obtenía un pequeño valor positivo. Si algunas sustancias fuertemente levógiras pasan en el filtrado del reactivo Folin y Wu, ellas debieron aparecer cuando se extrajo la glucosa, a menos que la insulina tenga la propiedad de disminuir la concentración de aquéllas en el azúcar de la sangre.

Conclusión. — El azúcar de la sangre de conejo ha sido aislado como α -glucopiranososa.

BIBLIOGRAFÍA

- ALLOT (1928). *Biochem. J.*, **22**, 773.
DENIS y HUME (1924). *J. Biol. Chem.*, **60**, 603.
HARRIOT (1898). *Compt. Rend. Soc. Biol.*, **50**, 543.
HAWORTH, HIRST y WEBB (1929). *J. Chem. Soc.*, 2479.
HÉDON (1898). *Compt. Rend. Soc. Biol.*, **50**, 511.
HOLDEN (1926). *Biochem. J.*, **20**, 363.
LUNDSGAARD y HOLBOLL (1925). *J. Biol. Chem.*, **65**, 843.
SJOLLEMA (1907). *Biochem. Z.*, **188**, 465.
WINTER y SMITH (1923). *J. Physiol.*, **57**, 100.
— — (1924). *Proc. Roy. Soc. Lond.*, B **97**, 20.

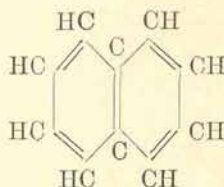
Dr. Luis Bouttier

PREPARACION INDUSTRIAL DE LA NAFTALINA

Cumpliendo un deseo largamente acariciado, CHEMIA incorpora a sus páginas desde este número la labo del Dr. Luis Bouttier. Dentro de nuestra naciente industria química, nuestro distinguido colaborador tiene asignado con justicia un puesto entre los precursores de su desenvolvimiento. Y al hablar de los albores de nuestra industria no tenemos necesidad de ir muy atrás, que sus orígenes son bien cercanos; 20 años en los pueblos jóvenes ya permiten hacer historia. Por esa época el Dr. Bouttier, al frente de los laboratorios de la Cía. Primitiva de Gas, daba verdadera forma industrial a la primera fábrica argentina de productos químicos. Después de largos años de actividad sostenida se retira de esta empresa, tras lo cual encauza su labor por otro fargo período en tareas oficiales que ha abandonado recientemente en busca del merecido descanso.

Adelantamos que el Dr. Bouttier desde la quietud de su retiro, hará llegar periódicamente a los lectores de CHEMIA, el sentir autorizado de su larga experiencia.

La naftalina del comercio es un cuerpo sólido, blanco y de olor *sui generis*, que se presenta habitualmente en forma de escamas o láminas romboidales delgadas, funde a 79-80°C y hierve hacia los 220°C sin descomposición. Desde el punto de vista químico, la naftalina (ó naftaleno) es un hidrocarburo de la serie aromática, $C_{10}H_8$, formado por la acopladura y soldadura de dos núcleos benecénicos simétricos que tienen dos átomos de carbono comunes. En virtud de ese parentesco, la fórmula estructural, generalmente aceptada, responde a la representación gráfica siguiente:



Esta imagen pretende determinar cómo se efectúan las ataduras recíprocas de los átomos y expresar, al mismo tiempo, su interdependencia en la molécula. Pero la disposición cíclica en la fórmula hexagonal de Kekulé ha sido y es uno de los más importantes litigios de la química orgánica. Los seis átomos de carbono de cada ciclo están reunidos por un sistema de ligaduras alternativamente simples y dobles, lo que da al benceno, a la naftalina, al antraceno y a todos los hidrocarburos de esa filiación, un inconfundible carácter de cuerpos no saturados. Pero la experiencia demuestra que los núcleos benecénicos de dobles ligaduras son muy estables, casi inactivos, y presentan todas las propiedades de los cuerpos saturados. He aquí una anomalía, sino una contradicción evidente, que, desde 60 años a esta parte, ha dado pábulo a innumerables series de especulaciones teóricas sin resultado.

La fórmula de constitución de la naftalina y de todos los hidrocarburos cíclicos no es satisfactoria. El contenido epistemológico del hexágono es una hipótesis que no puede figurar la realidad y mucho menos transformarse en convicción. Creer, por otra parte, que nuestras abstracciones e imágenes penetran la esencia y constitución de los cuerpos y que pueden existir fuera de nuestra imaginación, sería volver al «realismo» de la escolástica medioeval. Las propiedades químicas de los hidrocarburos cíclicos son características de los cuerpos saturados y quitan toda verisimilitud a las fórmulas usuales basadas en la alternancia de valencias o ligaduras simples y dobles. El hexágono se conserva gracias a la fuerza de la tradición y de la rutina y a la comodidad que ofrece al químico acostumbrado a colgar de los ángulos de la figurita los grupos sustituidos de sus derivados. Pero la ciencia positiva, abstemia por definición de toda metafísica, no obedece a los conceptos de los ontólogos y teorizantes; la ciencia positiva se amolda a la naturaleza de las cosas y a la realidad de los fenómenos. Cuando la complejidad de esa realidad presenta resistencias a la explicación y no se deja reducir a fórmulas sintéticas y, mucho menos, a dogmas, el técnico no discute y marcha adelante. Sigámoslo.

La naftalina se encuentra siempre en el alquitrán de hulla, y en cantidades importantes aunque muy variables. En el n° 3 de la *Revista del Centro Estudiantes de Química Industrial, de Santa Fe* (1) — Febrero de 1928 — he publicado un cuadro de su producción en la destilación primaria de un buen alquitrán de una mezcla de *Boghead* y *Cannel-coal* que me exime de repeticiones y mayores explicaciones, aunque recordando y teniendo en cuenta que su proporción varía entre grandes límites, de acuerdo con factores que se han analizado también en el mismo trabajo de la revista citada.

El producto bruto se extrae, pues, de los aceites medianos y primeros aceites pesados del alquitrán de hulla, aceites compuestos habitualmente de naftalina, ácido fénico, cresoles, xilenoles, piridina y bases pirídicas, homólogos superiores del benceno, del fenol, de la propia naftalina y, por fin, de algunos carburos de términos elevados de las series forménica y etilénica. Se somete estos aceites, especialmente seleccionados y fraccionados en la destilación primaria, al reposo y enfriamiento. Con ese objeto se emplean grandes cubas o depósitos rectangulares de chapa delgada de hierro que se exponen a la temperatura del invierno en galpones bien ventilados o simplemente al aire libre porque la intemperie no perjudica en nada los aceites. En estas condiciones la naftalina cristaliza y al cabo de algunos días se la puede recoger por decantación, filtración o centrifugación. En el mismo n° 3 de la revista citada, el autor de estas líneas ha mencionado un procedimiento de enfriamiento artificial de los aceites que se halló en la necesidad de emplear, durante los calores del verano, para precipitar un exceso de naftalina que hubiera alterado la calidad bien comprobada de sus otros productos.

El mejor medio para eliminar los aceites extraños y adherentes a los cristales de naftalina bruta consiste a someter éstos a la acción de una prensa hidráulica calentada a 45° ó

(1) La «Revista del Centro Estudiantes de Química Industrial», de Santa Fe, ha publicado en sus diez primeros números, con el título general de: *La Fábrica de Productos Químicos de la Compañía Primitiva de Gas de Buenos Aires*, una serie de estudios técnicos y económicos de los principales productos elaborados en dicha fábrica, bajo la dirección del autor. Todas las referencias del presente trabajo aluden a estos estudios anteriores.

50°C. Se obtiene así una masa cristalina, aparentemente seca, de un color que varía del rubio al parduzco y se intensifica pronto por exposición a la luz y al aire hasta tornarse pardo obscuro.

El producto así prensado se funde por medio del vapor y se mantiene a una temperatura de 90° a 100°C para tratarlo dos veces sucesivas con 5 %, cada vez, de ácido sulfúrico de 66° Bé. Algunos autores afirman que se puede emplear ácido sulfúrico a 45° Bé y obtener resultados satisfactorios. Declaro, por mi parte, que me ha sido necesario recurrir siempre al ácido de 66° Bé para conseguir un producto de buena calidad.

En las grandes fábricas de mucha producción, la mezela de ácido sulfúrico con la naftalina líquida se opera en cajones de madera forrados de plomo o en cilindros de hierro fundido, calentados a vapor y provistos de agitadores mecánicos y tapas herméticas. En la fábrica de la Compañía Primitiva de Gas de Buenos Aires, el técnico que suscribe tuvo que adaptarse y modificar un poco el procedimiento, por razones ya expuestas en trabajos anteriores pero que se resumen nuevamente a continuación, porque son instructivas, a juicio del autor.

La demanda de naftalina en nuestro país es muy escasa. No se la conoce sino como desinfectante y agente conservador de ropas y pieles. Las previsiones de ventas y utilidades en que se apoyaron el proyecto y cálculos del primer establecimiento de una planta de elaboración no eran halagüeñas y aconsejaban prudencia. Las conjeturas, en efecto, resultaron atinadas y se justificaron en la práctica, como lo comprueba el cuadro demostrativo de la memoria y balance de la Fábrica, publicado en el n° 10 de la revista, en Diciembre último. Con una producción anual de apenas 200 Kg de naftalina pura, en escamas y en bolitas, hubiera sido locura invertir capitales en instalaciones costosas. Siendo, pues, casi negativas las previsiones de ventas y utilidades, se trató de reducir en cuanto fué posible los gastos de construcción y primera instalación de la planta. «Unos toneles de madera, he dicho en otra parte, calentados con serpentines de vapor, se destinaron a los lavajes a mano».

Cada vez que se termina un lavaje, se deja enfriar reposa-

damente la mezcla. La decantación se efectúa rápidamente, en virtud de la diferencia de densidad de los componentes. La naftalina, que es más liviana, sobrenada y se solidifica pronto en grandes cristales; el ácido, por su parte, se trasiega del fondo del tonel por medio de una canilla de madera adaptada de antemano. El ácido usado y gastado en los lavajes es un líquido negro y espeso que contiene fenoles sulfoconjugados, resinas pirogenadas, algo de naftalina disuelta, piridina y otras bases homólogas como las piridinas metiladas, etiladas y propiladas, etc. Es un *caput mortuum*, según el expresivo lenguaje de los antiguos químicos, que se entierra o se echa a la cloaca después de diluirlo con agua.

Concluidas las dos operaciones sucesivas con el ácido sulfúrico, se procede nuevamente a fundir la naftalina con vapor y a lavarla con agua caliente, cuantas veces sean necesarias para extraer la mayor cantidad posible del ácido remanente. Dos o tres lavajes seguidos, con agua caliente, suelen juzgarse suficientes. Por fin, se acaba con el último lavaje que se practica con una lejía débil de soda destinada a eliminar los últimos vestigios de acidez.

Las deficiencias de la instalación, como ya se ha advertido, obligaron al técnico a tomar medidas de protección a favor de su personal. Al estado líquido y a la temperatura de 90 ó 100°C, la naftalina no destila, por cierto, pero se sublima abundantemente, quiere decir que emite vapores sino muy peligrosos por lo menos muy molestos. Con el fin de preservar la salud o simplemente atender la comodidad de los trabajadores encargados de agitar a mano la mezcla caliente de naftalina y ácido sulfúrico en toneles destapados, el técnico los proveyó de máscaras con antiparras y filtros respiratorios.

Tratada, como se acaba de decir, por una doble serie de lavajes, la naftalina se destila en alambique o retorta de hierro calentada a fuego directo. La retorta empleada es semejante a las retortas de destilación primaria del alquitrán que se han descrito a su tiempo en la revista citada, Septiembre de 1927, y no se diferencia de ellas sino por su tamaño y capacidad. Descansa como ellas en una bóveda protectora de material refractario y lleva en su tapa superior un termómetro de alta temperatura cuyo depósito baña en los vapores. El autor echó

mano de una retorta de 500 litros, de su laboratorio de ensayos industriales, que utilizó también en la preparación de benceno, fenoles y otros productos de poca monta.

La primera fracción de la destilación se aparta porque contiene una pequeña cantidad de agua y, a veces, algunos vestigios de aceite liviano. Luego se recoge, entre 210° y 230°C, una naftalina blanca, de punto de fusión fijo entre 79° y 80°C, que muchas fábricas entregan a la venta sin otro tratamiento ulterior. El residuo de la destilación, 8 a 10 % de la carga, se evacúa en caliente y pasa nuevamente al depósito de naftalina bruta, si no se restituye a la masa de los aceites pesados.

La destilación de la naftalina exige una atención y algunos cuidados especiales porque la condensación de sus vapores puede llegar hasta la solidificación, obstruir el condensador, desarrollar en la retorta una presión peligrosa y provocar una explosión. Para obviar el inconveniente y evitar mayores peligros, es indispensable, fuera de la vigilancia continua, mantener a la temperatura de 80° a 90°C el agua de la cuba en que se sumerge el serpentín de condensación, para que la naftalina salga siempre en estado líquido de la boca del aparato. Si, a pesar de todo y a raíz de algún descuido, llegase a producirse una obstrucción en el condensador, sería necesario apagar inmediatamente el fuego y enfriar rápidamente la parte superior de la retorta con un fuerte y abundante chorro de agua fría.

La naftalina obtenida en las condiciones apuntadas no es químicamente pura, y al cabo de cierto tiempo, más o menos largo, el producto adquiere espontáneamente un tinte rosado y a veces amarillento. Por eso el técnico de la fábrica resolvió sublimarla, después de someterla también a un pequeño « tour de main » que describe G. Lunge en su obra clásica sobre la materia: *Tratado de la destilación del alquitrán de hulla*. En los siguientes términos se expresa el autor: « Par-
« tiendo de la idea que la coloración de la naftalina obedece a
« un fenómeno de oxidación de vestigios de impurezas, como
« serían trazas de fenoles difíciles de eliminar por completo,
« he agregado, conjuntamente con el ácido sulfúrico, 2 ó 3 %
« de bióxido de manganeso finamente pulverizado, y he obte-

« nido directamente de la destilación un producto que, al cabo
« de un año, había conservado su blancura inicial, mientras
« que los mejores productos de las fábricas alemanas habían
« cobrado fuerte color rojizo ».

La sublimación se lleva a cabo en un aparato sencillo y en parte casero que se compone esencialmente de una caldera chata, de hierro dulce y doble fondo, calentada a vapor, y de un condensador de madera en forma de pieza o cámara cúbica, de cuatro metros por cada uno de sus lados, expuesta en corriente de aire, pero abrigada del sol y de la lluvia por un techo protector. La caldera, de un metro de diámetro y m. 0,55 de profundidad, está montada sobre un pedestal o zócalo de mampostería y desemboca en medio de la cámara condensadora, que descansa a su vez en cuatro columnas de hierro fundido y cuyo piso se halla exactamente en el plano del borde superior de la caldera. Trabaja de día y de noche con vapor perdido, es decir, con escapes de otros aparatos más importantes e igualmente calentados a vapor. Cuando se necesita limpiar y cargar la caldera o cuando se quiere extraer la naftalina sublimada, se desvía la corriente de vapor y se deja enfriar la caldera. Se abre luego la doble puerta de madera y el personal puede entrar en la cámara y proceder con comodidad y sin tropiezo a llenar su cometido.

Al abrir las puertas de la cámara durante la sublimación, el espectador tiene la ilusión de un panorama invernal en los territorios del sur de la República: la visión de una verdadera nevada que cae de lo alto, se deposita y se adhiere en las paredes, envuelve a todo cuerpo extraño y cubre el suelo o piso de la cámara de un espeso manto de copos blancos, de 20 a 50 centímetros de altura. Para acrecentar la ilusión se dispone en el interior de la cámara unas grandes ramas secas que figuran árboles desnudados de su follaje por el rigor del invierno y completamente revestidos, en cambio, de las néveas y heladas escarchas de la estación. La inocente estratagema no deja de sorprender y admirar a los visitantes novicios o desprevénidos.

La naftalina se halla en el comercio, como ya se ha dicho, bajo forma de escamas o láminas cristalinas romboidales delgadas, de color blanco brillante, que se obtienen por sublima-

ción, y también bajo la forma de bolitas esféricas y otras chucherías de fantasía. Las bolitas se preparan simplemente por fusión de las escamas y la introducción del líquido en grandes moldes de bronce. Los moldes, contruídos *ad-hoc* en dos partes o tapas iguales, reunidas por una bisagra, se abren cuando las bolitas se han enfriado y solidificado.

Los ensayos industriales de la naftalina comercial se reducen a dos. Disuelta una muestra en el ácido sulfúrico diluído e hirviendo no debe colorearse. Es frecuente, sin embargo que los productos de las mejores marcas tomen, con ese tratamiento, una débil coloración rosada o violeta que es señal de la presencia de alguna impureza. Dispuesta otra muestrita en un vidrio de reloj, se suspende éste en un secador cuyo fondo ha sido previamente cubierto con una ligera capa de ácido nítrico concentrado pero no fumante, es decir, exento de vapores nitrosos. Se tapa el secador y se observa la muestra. Si al cabo de media hora no ha cambiado su color blanco puro, la muestra es buena; si al cabo de una hora, la muestra es muy buena. Creo casi ocioso agregar que al cabo de varias horas de esta exposición a los vapores nítricos, la muestra tomaría el color del azufre o del azafrán, debido a la formación de nitronaftalina que es amarilla.

En los laboratorios de análisis de las usidas de gas, se suele dosar la naftalina por medio del ácido pícrico. El método descansa en la propiedad que tiene la naftalina de formar con el ácido pícrico un compuesto cristalino e insoluble: el picrato de naftalina, de fórmula:



No trataré en el presente trabajo de la parte económica de la producción, como acostumbé hacerlo en varios de mis otros trabajos anteriores. Ya sabemos que la demanda de naftalina en nuestro país es muy escasa y en consecuencia excuso el establecimiento de su precio de costo que, por otra parte, no ofrece ningún interés práctico para el lector, en las presentes condiciones. El valor de mi pequeña monografía, fuera de su

interés para el futuro historiador de la Química en la República Argentina, reside únicamente en su carácter ilustrativo.

Ahora bien; si las aplicaciones de la naftalina son casi desusadas entre nosotros, han adquirido, en cambio, una importancia muy grande en Europa y Norte América, donde el producto se emplea como materia prima destinada a la fabricación industrial de colorantes sintéticos y de potentes explosivos. Constituye, en efecto, por una parte, la base de los naftoles alfa y beta, de la innumerable serie de los colores azóicos, de las eosinas, del índigo artificial, etc., y, por otra parte, de barnices, celuloide, jabones y numerosos explosivos y pólvoras de seguridad, es decir, de combustión lenta y manejo seguro, que se emplean en las minas, las canteras y también en aplicaciones bien definidas del arte militar.

La mezcla de dinitronaftalina y nitrato de amonio, cuya temperatura de descomposición no pasa de 1500° y de 1900°C, según sean las proporciones de la fórmula, se utiliza de preferencia, con grandes beneficios y seguridad, en la explotación de las minas de carbón habitualmente castigados por el grisú. El grisú, todos mis lectores lo saben, es una mezcla de gases que comprende 90 a 95 % de metano y que emiten espontáneamente muchas minas de hulla. Se conocen minas que exhalan diariamente 40.000 metros cúbicos de grisú por cada 1000 toneladas de hulla extraída. Si se considera que el límite inferior de inflamabilidad del metano con el aire es de 6 %, se comprende inmediatamente que la explotación, en estas condiciones, se halla en presencia de una producción diaria de

$$\frac{40.000 \times 100}{6}$$

es decir, de sensiblemente 660.000 metros cúbicos de mezcla explosiva, cuya temperatura aparente de inflamación es de 2000°C. Al incorporar nitrato de amonio a la carga de dinitronaftalina se mantiene la temperatura de explosión por debajo de los 2000° y se suprime al mismo tiempo la llama exterior de la explosión.

Otras mezclas de mononitro y dinitronaftalina dan explosivos insensibles al choque y a los cambios ordinarios de tempe-

ratura y, por eso mismo, muy apreciados para la carga de los obuses y torpedos de la marina de guerra.

Los especialistas en fabricación de explosivos de guerra son muy pareos en sus publicaciones. Si bien se han cometido, por el año 1919, algunas indiscreciones y polémicas en la prensa técnica de varias naciones beligerantes, los secretos de los productos esenciales de la acción guerrera no han sido completamente revelados. Imitaremos pues aquí, « et pour cause », la prudente reserva de los especialistas en la materia.

