

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA

PARA EL

PROGRESO DE LAS CIENCIAS

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA

PARA EL

PROGRESO DE LAS CIENCIAS

CONGRESO DE VALLADOLID

TOMO V

Ciencias Físico-químicas

MADRID
IMPRESA DE FORTANET
Libertad, 29.—Teléf.º 991.

1918

ALUMINOTERMIAS CON PEQUEÑAS CANTIDADES

POR

RAFAEL LUNA NOGUERAS

CATEDRÁTICO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE VALLADOLID Y DE LA ESCUELA
DE ARTES E INDUSTRIAS

Sesión del 20 de Octubre de 1915.

Si de trascendental importancia son las aplicaciones que recibe el aluminio o *metal de la arcilla*, como también se le llama, fundadas en su tenacidad y escaso peso específico, o en las particulares propiedades que presentan las innumerables aleaciones de que forma parte, no son de menor interés las derivadas del poder reductor que el citado cuerpo posee, ya conocido por Wöhler en 1827, poco tiempo después de conseguir la extracción de tan indispensable elemento.

En este orden de hechos y desde el punto de vista industrial, el descubrimiento de H. Goldschmidt es particularmente elogiado, porque, de una manera rápida y sencilla, permite preparar en estado de pureza metales (manganeso, cromo, tungsteno, etc.) que gozan de gran importancia en la fabricación de aceros, y no pueden obtenerse en buenas condiciones reduciendo los correspondientes óxidos por el carbón. Por tal medio resultan, en efecto, siempre acompañados de cantidades más o menos crecidas del reductor y, si no dejan de ser utilizables, su valor disminuye notablemente en razón de la inferior calidad del material que con ellos se prepara.

Con la misma sencillez que los metales puros, se logran las aleaciones más variadas por su composición cualitativa y cuantitativa (ferro-titanos, ferro-vanadios, ferro-manganesos, ferro-cromos, ferro-boros, cromo-manganesos, cromo-níquel, cromo-molibdenos, boro-manganesos, boro-molibdenos, níquel-molibdenos, titano-manganesos, aleacio-

nes de cinc, estaño, aluminio, etc., etc.), y en condiciones económicas tan aceptables, dada la moderación conseguida en el precio del aluminio (1), que no pueden superarse ni aun alcanzarse con los demás procedimientos conocidos, incluso los electrolíticos y electro térmicos, por barata que sea la energía eléctrica que su aplicación demanda.

Llamó primeramente nuestra atención sobre el particular, un bien escrito folleto del Dr. D. Eugenio Mascareñas, que recibimos con ca-

(1) Consideramos de interés, por el conocimiento que para la marcha y desarrollo de la industria del aluminio representa, los siguientes datos que tomamos de la hoja comercial del *Chemiker-Zeitung* 14, 143 (1913). Comprenden la producción en kilogramos a partir de 1885 y el precio, transformado en francos, desde 1855 en que Sainte-Claire Deville fundó la primera fábrica de aluminio, con el apoyo de Napoleón III, hasta 1910. En los últimos años, dado el desarrollo adquirido por el automovilismo, aviación, construcción de útiles diversos e industrias en general que consumen aluminio, la producción ha debido aumentar considerablemente, porque hasta Agosto de 1914 los precios no se habían elevado de manera sensible sobre los consignados al final de la estadística.

PRODUCCIÓN MUNDIAL

Años.	Kilogramos.	Años.	Kilogramos.	Años.	Kilogramos.
1885.....	13.292	1894.....	1.240.372	1903.....	8.200.000
1886.....	16.380	1895.....	1.426.760	1904.....	9.300.000
1887.....	26.132	1896.....	1.789.676	1905.....	11.500.000
1888.....	39.295	1897.....	3.394.400	1906.....	14.500.000
1889.....	70.920	1898.....	4.033.704	1907.....	19.800.000
1890.....	175.388	1899.....	6.048.381	1908.....	18.600.000
1891.....	333.307	1900.....	7.743.219	1909.....	24.200.000
1892.....	487.030	1901.....	7.500.000	1910.....	34.000.000
1893.....	715.812	1902.....	7.800.000		

COTIZACIÓN DEL KILOGRAMO DE ALUMINIO

Años.	Francos.	Años.	Francos.	Años.	Francos.
1855.....	1.250	1891 (Sepbre)..	6,25	1901.....	2,50
1856.....	1.000	1892.....	6,25	1902.....	2,81 a 3
1857.....	300	1893.....	6,25	1903.....	2,81 a 3
1857 a 86.....	125	1894.....	5	1904.....	2,81 a 3
1886.....	87,50	1895.....	3,75	1905.....	4,06 a 4,68
1888.....	59,37	1896.....	3,25	1906.....	4,06 a 4,68
1890 (Febrero)..	33,75	1897.....	3,00	1907.....	4,06 a 5
1890 (Sepbre)...	19	1898.....	2,75	1908.....	1,62 a 2,50
1891 (Febrero)..	15	1899.....	2,75	1909.....	1,56 a 1,87
1891 (Julio).....	10	1900.....	2,50	1910.....	1,62 a 2

riñosa dedicatoria en 1902, donde, con la claridad y precisión que en sus numerosas producciones se admiran, daba cuenta del descubrimiento de Goldschmidt (1), exponiendo sus fundamentos y algunos detalles de técnica, llamando la atención acerca de tan interesante manera de preparar productos metálicos, que necesariamente había de determinar un notable ensanchamiento en los horizontes, ya amplios, de la Metalurgia general. Concebida entonces la idea de realizar algunos tanteos experimentales, no fué posible llevarlos a término por dificultades materiales, hasta que, pasados algunos años y provisto el Laboratorio de mi cargo de lo más preciso e indispensable para que pudiera llamarse tal, sin faltar a la verdad, se pudo destinar alguna cantidad a la adquisición de productos especiales: aluminio en diversas formas, óxidos metálicos, crisoles, etc.

No doy importancia al trabajo que lentamente hemos realizado, ni tampoco veo en los resultados la menor novedad ni trascendencia, ya que en su mayor parte se trata de meras repeticiones de experimentos o prácticas realizadas con anterioridad en países que gozan del privilegio de vivir en ambiente de más avanzado progreso; pero es posible pueda reportar alguna ventaja la publicación de estas líneas, porque aparte el valor de nuestras observaciones, se verá no son precisos grandes medios materiales para demostraciones tan útiles, de técnica sencilla y resultados inmediatos, y posible es contribuyan en parte a destruir, si existiese, el prejuicio de las dificultades, causa determinante en nuestro entender de que la aluminotermia, en su aspecto práctico, sea cultivada en escasos centros de enseñanza, y aun en los que se ejecuta sea limitándose a un corto número de operaciones, siendo, no obstante, materia que se presta a mucha variación.

Por otra parte, la aluminotermia, en su desarrollo, ha seguido camino contrario al que presentan otras materias en su desenvolvimiento. No tuvo niñez: no salió del laboratorio, donde siempre se trabaja en pequeño, para ir después a manos del industrial, que perfecciona el método y afina la producción para colocarse en las condiciones de com-

(1) Desde el momento que Goldschmidt consiguió iniciar la reacción en la mezcla $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2$, preparaba de una sola vez masas de cromo de 25 kilogramos. La preparación de grandes cantidades de manganeso se conseguía con la misma facilidad.

petencia que el mercado impone, sino que fué industrial desde el primer momento (1), y con un grado tal de perfección, que en muy contados casos ha sido necesario introducir después modificaciones en el procedimiento general. Esto puede explicar cómo en la mayor parte de los excelentes libros de Prácticas químicas que se han publicado hasta la fecha, falta por completo el capítulo dedicado a la materia de que se trata, circunstancia esta, más que ninguna otra, que nos impulsa a la presentación de las siguientes notas, incompletas desde luego, pero suficientes para subsanar en parte la deficiencia señalada.

II

Como es sabido, la aluminotermia se funda en la oxidabilidad del aluminio y la gran cantidad de calor que se desprende al formarse el sexquíóxido Al_2O_3 .

En apariencia el aluminio es metal que resiste a la oxidación. Hace unos sesenta años, cuando Sainte-Claire Deville, perfeccionando el método de extracción, logró prepararlo en cantidades relativamente grandes y en buen estado de pureza, se consideró como metal noble o muy aproximado a éstos.

Un hilo de aluminio sometido al calor del mechero de Bunsen no se inflama, y, lo que sorprende más, no se funde, aunque se indica 657° como temperatura propia del cambio de estado. No hace más que perder el brillo y el aspecto metálico. Una observación atenta explica lo sucedido. El aluminio se ha quemado por la parte exterior, muy superficialmente, y el óxido producido recubre al resto del metal, formando un manto o capa protectora que impide continúe la oxidación por falta de contacto con el aire. El cambio de estado no se percibe, aunque realmente se produzca, porque el metal queda retenido en esa especie de saco formado por el exterior. Las soluciones de continuidad que por cualquier causa se formen en esa coraza son separadas automáticamente en el momento, porque antes de llegar a verterse el metal fundido del interior, en el momento mismo que asoma al contacto

(1) Stavenhagen, en la obtención de tungsteno y molibdeno; Rossi, en la preparación de ferro-titanos, etc.

del aire, se quema con producción de alúmina que obtura y sostiene el primitivo estado de cosas.

Para conseguir una combustión franca y completa, precisa aumentar considerablemente la superficie, reduciéndolo a polvo fino. Con la misma facilidad se logra la oxidación, aunque con manifestaciones distintas, amalgamándole o activándole simplemente por introducción de pequeñas cantidades de mercurio. Conocidos son los experimentos de Le Bon (1) que se consiguen reproducir de manera segura frotando la superficie de una limpia lámina de aluminio con una gotita de mercurio. La oxidación se verifica entonces a la temperatura ordinaria con notoria rapidez.

El aluminio amalgamado (2) o simplemente activado (3), se oxida rápidamente en presencia del agua, formando óxidos e hidróxidos mal definidos, con el consiguiente desprendimiento de hidrógeno. La reacción se presta a producir acciones reductoras utilizables en Química mineral y orgánica, Toxicología y Análisis químico. Wislicenus y Kaufmann (4), Kohn-Abrest (5), Berger (6) y otros, han efectuado sobre esa base interesantes trabajos, pero no puede conocerse en el momento actual el alcance y porvenir que a tal método de reducción está reservado, por estar en el período embrionario de su conocimiento.

(1) Gustavo Le Bon: *La evolución de la materia*.

(2) Baille y Fery [*Ann. Chim. Phys.*, 17, 248 (6)], estudiando las condiciones de formación de esta amalgama, deducen que la combinación entre el aluminio y el mercurio se verifica de preferencia a la temperatura de ebullición de éste, no por la acción del vapor, sino por la del líquido hirviente. Constituye una pasta cristalina que, por destilación en una atmósfera de gas inerte, deja un residuo de aluminio cristalizado. Esta amalgama, correspondiente a la fórmula $Al_2 Hg_3$, descompone el agua a la temperatura ordinaria, como lo hacen las amalgamas de los metales alcalinos.

(3) Una buena activación se consigue por el siguiente procedimiento: torneaduras de aluminio, o bien limaduras, y mejor arena gruesa del mismo metal, se limpian con lejía de sosa ($D = 1,20$), hasta conseguir un buen desprendimiento de hidrógeno, y, previo lavado con agua destilada, se ponen a reaccionar durante unos tres minutos, con disolución acuosa o alcohólica de cloruro mercúrico al 1 por 100. Transcurrido ese tiempo se lava rápidamente con agua, después con alcohol y, por último, con éter. Conviene emplear el aluminio activado inmediatamente después de su preparación, pero puede conservarse algún tiempo bajo liqroina, de antemano destilada sobre cloruro cálcico.

(4) *Deutsch. Ver.* 28, 1323 y 1983, y 29, 494, etc.

(5) *C. R.* (1913) y *Rev. G. Chim.*, p. et a. 17, 1 (1914).

(6) *Ann Chim anal.*, 1911 y 1913.

La combustión del aluminio se logra también de manera satisfactoria y brillante, suministrándole oxígeno procedente de óxidos de mayor tensión de disociación que la correspondiente al compuesto Al_2O_3 , cosa que, como Goldschmidt dice muy acertadamente (1), no es más que repetir el antiguo experimento de mezclar en proporción conveniente limaduras de hierro y flor de azufre, sustituyendo el hierro por su próximo pariente aluminio y el azufre por oxígeno, químicamente análogo y que también se utiliza en estado sólido, como se encuentra en los óxidos de manganeso, cromo, hierro, etc. Las mezclas de estos óxidos con el aluminio, por muy íntimas que sean, lo mismo que las formadas por el hierro y azufre, no entran en reacción si no se llevan a temperatura conveniente. Ésta no ha de bajar de los 1.500° en términos generales (hierro y azufre reaccionan mucho antes), pero, como si se calentaba toda la masa se sumaría en el momento de la combustión el calor inicial con el producido o desarrollado por ésta, originando reacciones violentas acompañadas de proyecciones de materia, pérdidas inevitables y riesgo inminente para los operadores, se determina sólo temperatura suficiente en un punto de la mezcla para que haya acción, y con ello basta, porque inmediatamente se va propagando a toda ella, cumpliéndose la combustión en pocos segundos con marcha regular y uniforme.

Consiguió Goldschmidt en un principio estos resultados, no sin dificultades (2), dirigiendo el dardo del soplete sobre la mezcla de sex-

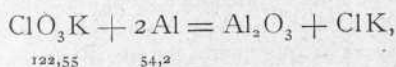
(1) *Rev. G. Chim.*, p. et a. 49. 2 (1900).

(2) Es interesante el siguiente párrafo que copiamos del artículo publicado por el propio Goldschmidt en la *Revue générale de Chimie*, 20 de Enero de 1900: «Convencido de la posibilidad de reducir el óxido de cromo por el aluminio, coloqué en un crisol la mezcla y ensayé por diversos medios obtener temperatura elevada en un punto. Utilicé un dardo de llama, pero no me dió resultado satisfactorio; sin embargo, continué los ensayos acordándome de mi venerado y llorado maestro Bunsen, que me decía, una vez que le declaré que un experimento no había tenido éxito: «¿Cuántas veces lo ha ensayado usted?» Cuando yo le respondí, dos veces, él me dijo con su voz tranquila y cariñosa: «Antes de haber repetido quince veces un experimento que tiene probabilidad de realizarse y cada vez de una manera distinta, no se puede afirmar el resultado negativo; y aun en este caso, es mejor decir que *probablemente* la reacción no podrá realizarse». Yo continué con el dardo de la llama variando las condiciones de trabajo, esforzándome por llevar la temperatura al grado más elevado posible, y, finalmente, después de varias horas, el experimento fué realizado».

quióxido de cromo y aluminio, que fué la utilizada en sus primeros ensayos, pero no tardó en modificar el procedimiento aprovechando la reacción entre el aluminio y el bióxido de bario, cuya mezcla accionaba a su vez por un trocito de cinta de magnesio en combustión. Con el mismo objeto se ha utilizado después en algún caso especial peróxido de sodio y, como veremos, el clorato potásico presta para el caso un excelente servicio.

El aluminio puede también quemarse a expensas de muchas sales, como son sulfatos, cromatos, molibdatos, etc., que del mismo modo pueden emplearse para extraer los metales, si bien hasta el momento, y salvando algún caso especial (1), se prefieren los óxidos para esos efectos.

El procedimiento que de una manera general se recomienda para iniciar las reacciones, consiste en colocar sobre la masa dispuesta en el crisol unos gramos de bióxido de bario mezclado con polvo de aluminio (*enzündungsgemisch*) y sobre ello una bolita (*zündkirsche*) a base de clorato y polvo del citado metal, en la que se ha introducido, para que permanezca adherida, un trocito de cinta de magnesio, que es donde se prende fuego. Sin embargo, en las aluminotermias que llevamos practicadas, siempre con pequeñas cantidades, como se procede en los ensayos de laboratorio, se ha prescindido casi en absoluto de la mezcla de bióxido de bario, de la que luego trataremos, porque el resultado es igualmente satisfactorio empleando sólo las cerezas hechas con clorato potásico y polvo de aluminio en cantidades que expresa la reacción



122,55

54,2

agregando goma arábiga como aglutinante en proporción de un 5 por 100 del peso de la mezcla.

Pulverizado el clorato en mortero de vidrio, se agrega agua para humedecerle, y a continuación el aluminio y la goma en polvo. Se malaxa agregando muy poco a poco agua, ya que la primera adición sólo tiene por objeto prevenir una deflagración posible por causa del rozamiento.

(1) En la extracción del molibdeno se recomienda el empleo de molibdato cálcico.

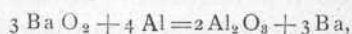
miento, y en el momento que llega la consistencia deseada, se divide la masa en porciones de 3 a 5 gramos, a las que es fácil dar forma aproximadamente esférica, para introducir después unos milímetros de la cinta de magnesio, que en total debe tener una longitud de 5 ó 6 centímetros.

Las cerezas preparadas para nuestras prácticas han recibido siempre forma de cilindro con igual altura que diámetro, procurando que una de las bases quede algo cóncava y suprimiendo el apéndice de magnesio, por seguir para inflamarlo un procedimiento más cómodo. Las aluminotermias, en efecto, siempre se hacen al aire libre, y como las corrientes apagan o desvían la llama de la lamparilla utilizada para encender la cinta de magnesio, la combustión tarda en conseguirse o no se logra, el tiempo se pierde y la paciencia se agota muchas veces. Es más seguro colocar sobre la parte cóncava de la cereza una perla o globulito de fósforo (1) bien seco, que entrando en combustión por contacto con una varilla de hierro calentada de antemano u otro medio cualquiera, desarrolla el calor suficiente para conseguir la deflagración de la cereza. En muchos casos basta la cabeza de una cerilla para los efectos de que se trata.

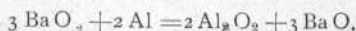
La mezcla de bióxido de bario en polvo (100 partes) y aluminio en polvo fino (10,5 partes) (2), se prepara colocando los cuerpos so-

(1) Preparamos estas perlas, en poco tiempo, de la manera siguiente: Fundido un trozo de fósforo debajo de agua bien caliente, se aspira con un tubo afilado en forma de cuenta-gotas por medio de un émbolo formado con un pabillo de dientes o cosa parecida, en uno de cuyos extremos se arrolla algodón hidrófilo. Sin perder tiempo se introduce la punta afilada del cuenta-gotas en agua fría contenida en un vasito y se ejerce una suave presión para determinar la salida del fósforo, antes de que quede solidificado en el interior del tubo. En el fondo del vaso se reúnen las perlititas formadas, cuyo diámetro, siempre pequeño, depende del orificio del tubo y de la velocidad de salida, disminuyendo, como es natural, cuando ésta aumenta.

(2) La reacción que se verifica entre estos cuerpos se encuentra formulada de dos maneras distintas. En algunos autores hemos visto escrito



mientras que en otros figura



Desde luego que la segunda ecuación es más verosímil y la que realmente tiene lugar, como se deduce observando los calores de formación que más adelante se consignan. Según ella corresponde a 100 partes de Ba O_2 , 10,6 partes de aluminio. Adoptando la primera habría que duplicar la cantidad de metal.

bre una hoja de papel y combinando los trasportes sobre ésta, según costumbre, con la agitación de una varilla de vidrios, hasta conseguir la mayor homogeneidad posible. El empleo del mortero es peligroso.

Esta mezcla entra en combustión con tanta facilidad y se cumple en un período tan corto de tiempo que, en muchos casos y sobre todo con determinados óxidos metálicos, no se acumula temperatura suficiente y la reacción no se propaga sin tomar algunas precauciones. La práctica de incorporar a esas sustancias un aglutinante a base de agua es inadmisibile, porque conduce al fracaso que representa no lograr la combustión de las cerezas. La razón es sencilla: el bióxido de bario puesto en contacto del agua forma un hidrato con notable elevación de temperatura, y aun suponiendo que el aluminio no experimente modificación estando repartido entre aquella masa que reacciona, en la cereza no existirá bióxido, sino hidrato de bióxido, que no es lo mismo para los efectos que se buscan. En algunos libros se consigna o recomienda la agregación de aglutinante a la mezcla de que tratamos, pero sin dar detalles que suministren ninguna ilustración sobre el particular.

Utilizando colodión o bálsamo del Canadá disuelto en xilol, hemos logrado preparar estas cerezas sin dificultad. La combustión de las aglutinadas con el primero es demasiado rápida. Las que contienen bálsamo son de marcha más lenta. Tampoco da mal resultado hacer cartuchos con papel de seda (basta un papel de fumar), comprimiendo la masa cuanto se pueda, protegiendo a tal fin el cartuchito con otro de cartón o metal colocado exteriormente.

III

La cantidad de calor que se produce en la combustión del aluminio es muy considerable. La determinaron Baille y Féry (1), haciendo actuar aire húmedo sobre su amalgama, hasta lograr la completa transformación del metal alterable en óxido. Según estas investigaciones, en la combustión de un átomo (27,1 gramos) quedan libres 196,3 grandes calorías, correspondiendo en consecuencia 392,6 a la forma-

(1) *Ann. Chim. Phys.* 17.253 (6).

ción de la molécula de óxido Al_2O_3 . Determinaciones posteriores conducen a la cifra 380,2 calorías como calor de formación de la alúmina a partir de los elementos, dato que hoy se acepta sin reserva de ningún género y sirve de base en los cálculos propios de las prácticas aluminotérmicas. Por una sencilla proporción se deduce que, en la combustión de 1 kilogramo de aluminio, se producen 7.014 calorías.

Comparando este calor con el de formación de otros óxidos, y si para hacer homogéneos o comparables los números se expresan las cantidades de calor que corresponden a 1 átomo de oxígeno (16 gramos) en los distintos óxidos, encontraremos formado el siguiente cuadro (1), que contiene los fundamentos termoquímicos de la aluminotermia; indica con claridad qué reacciones son las posibles, y al propio tiempo suministra los datos necesarios para calcular la cantidad de calor disponible en cada caso, o sea el efecto térmico absoluto de una reacción cualquiera, ya que el efecto práctico depende de muchas circunstancias (temperatura inicial, velocidad de la reacción, estado de agregación física de los materiales, calor específico y punto de fusión del metal resultante, masa del crisol, capacidad calorífica y poder conductor de sus paredes, etc., etc.), cuya influencia en conjunto es muy difícil de aquilatar y medir.

Calor de formación de algunos óxidos.

ELEMENTO	Composición del óxido.	Calor de formación.	Calor correspondiente a un átomo de oxígeno.
		Calorías.	Calorías.
Litio.....	Li_2O	145,0	145,0
Calcio.....	CaO	145,0	145,0
Magnesio.....	MgO	143,4	143,0
Bario.....	BaO	133,4	133,4
Aluminio.....	Al_2O_3	380,2	126,7
Sodio.....	Na_2O	100,9	100,9
Potasio.....	K_2O	98,2	98,2
Silicio.....	SiO_2	184,5	92,2

(1) Está compuesto con algunos de los datos publicados por Matignon en el *Moniteur Scientifique*, Junio de 1900, que L. Guillet extracta en su obra *Précis d'Electrochimie et d'Electrometallurgie* y los más modernos que encontramos en el *Chemiker Kalender-Rudolf Biedermann*, 1914, tomo II.

ELEMENTO	Composición del óxido.	Calor de formación.	Calor correspondiente a un átomo de oxígeno.
		Calorías.	Calorías.
Manganeso.....	MnO	90,9	90,9
Boro (amorfo).....	B ₂ O ₃	272,6	90,8
Cinc.....	ZnO	84,8	84,8
Manganeso.....	Mn ₃ O ₄	328,0	82,0
Fósforo.....	P ₂ O ₅	369,4	73,9
Bario.....	BaO ₂	145,5	72,7
Estaño.....	SnO	70,7	70,7
	SnO ₂	141,3	70,6
Hierro.....	Fe ₃ O ₄	270,8	67,7
Cadmio.....	CdO	66,3	66,3
Hierro.....	Fe ₂ O ₃	197,7 (1)	65,9
	FeO	65,7	65,7
Tungsteno.....	WO ₂	135,4	65,7
Cobalto.....	CoO	63,8	63,8
Manganeso.....	MnO ₂	125,3	62,6
Níquel.....	NiO	59,7	59,7
Antimonio.....	Sb ₂ O ₃	166,9	55,6
Arsénico.....	As ₂ O ₃	156,3	52,1
Plomo.....	PbO	50,8	50,8
Carbono (diamante)...	CO ₂ , gas	94,3	47,1
Bismuto.....	Bi ₂ O ₃	139,2	46,4
Cobre.....	Cu ₂ O	43,8	43,8
Talio.....	Tl ₂ O	42,8	42,8
Cobre.....	CuO	39,7 (2)	39,7
Azufre.....	SO ₂ gas	69,2	34,6
Plomo.....	PbO ₂	63,4	31,7
Carbono (diamante)...	CO, gas	26,1	26,1
Mercurio.....	HgO	21,5	21,5
Plata.....	Ag ₂ O	7,0	7,0

Según el principio del trabajo máximo, el aluminio debe reducir los óxidos de todos los cuerpos que figuran después de él en la presente lista, y conviene dejar sentado desde el primer momento, respecto de este particular, el perfecto acuerdo entre la teoría y la prác-

(1) Según la temperatura, se asignan valores distintos al calor de formación de este óxido. Tomamos el mayor, aunque bueno es consignar que la diferencia con el menor no es superior a dos calorías.

(2) Repítase exactamente lo dicho para el óxido férrico.

tica. Las reacciones se verifican con toda la generalidad que la Termodinámica indica: el aluminio reduce realmente a todos los óxidos cuyo calor de formación es inferior al de la alúmina, pero no todas las reacciones son utilizables. La limitación se encuentra por una parte en la volatilidad de los óxidos y de los metales y, por otra, en la imperfecta o nula separación del metal producido y la escoria, constituida en su mayor parte por sexquióxido de aluminio.

Se comprende perfectamente, dada la gran cantidad de calor que en estas reacciones aparece, cómo los óxidos que se volatilizan con facilidad (ácidos túngstico y molibdicó por ejemplo), han de conducir a rendimiento escaso o nulo, y por qué no pueden obtenerse metales tan volátiles como el cadmio, cinc y otros.

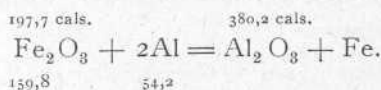
En la separación del metal influye, no sólo la temperatura de fusión del cuerpo que se desea obtener, sino el estado de división del aluminio que se emplea, como más adelante se hará observar, y sobre todo, la cantidad de mezcla destinada a cada operación. Suponiendo iguales las demás condiciones de trabajo, el coeficiente de aprovechamiento del calor se eleva, como es natural, a medida que se procede con cantidades mayores. Esto explica las dificultades que se encuentran para conseguir resultado positivo en aluminotermias con pequeñas cantidades, y los rendimientos tan bajos que se obtienen en las que resultan practicables, si se comparan con los industriales, casi teóricos en los casos de óxidos y metales fijos. Desde luego que el metal es puesto en libertad en todos los casos, pero con pequeñas cantidades, unas veces queda repartido de manera uniforme e invisible entre la escoria, sin llegar a globular, y otras se presenta en forma de esferitas o masas de variado tamaño retenidas por aquélla. En el primer caso la operación es imposible y en el segundo se hace penosa y con muchas pérdidas.

Las temperaturas que pueden conseguirse en las aluminotermias dependen de muchas circunstancias. La naturaleza del óxido que se reduce determinando con el calor de combustión del aluminio la cantidad de energía disponible, y el tiempo que tarda en cumplirse la reacción, permitiendo mayor o menor acumulación, son los factores que más influyen. En las reducciones del sexquióxido de cromo se admite, en vista de las determinaciones efectuadas, la producción de 3.000° , y como no es inferior a 2.000° la conseguida con otros óxidos, resulta

que, todos los metales pueden encontrar temperatura suficiente para liquidarse, pues son escasos aquellos cuyos puntos de fusión se presentan por encima del límite inferior antes señalado (1).

En las elevadas temperaturas que se consiguen se funda, como es sabido, otra importante aplicación de la aluminotermia: la soldadura de grandes piezas de hierro, tubos, barras, árboles de volante, carriles (2), dientes de rueda, etc., etc. En la constitución de las mezclas destinadas a este objeto, se emplean aquellos productos que, dentro de su menor precio, pueden suministrar la mayor cantidad posible de calor, como sucede con el sexquíóxido de hierro, cuya mezcla, en conveniente proporción con el aluminio, se vende por las casas dedicadas a la especialidad con el nombre de *termita*.

La cantidad de calor desarrollado por una termita y en general por las mezclas de aluminio y un óxido cualquiera, se calcula fácilmente a base de las acciones químicas que se verifican y los datos termoquímicos antes consignados. Supongamos, por ejemplo, que se trata de saber el calor producido por un kilogramo de termita: entre el sexquíóxido de hierro y el aluminio, tiene lugar la siguiente reacción, que comprende los aspectos ponderal y calorimétrico:



Es decir, que $159,8 + 54,2 = 214$ gr. de termita, producen $380,2 - 197,7 = 182,5$ calorías, luego el problema quedará resuelto con la proporción

$$\frac{214}{1000} = \frac{182,5 \text{ cal.}}{x}$$

en donde

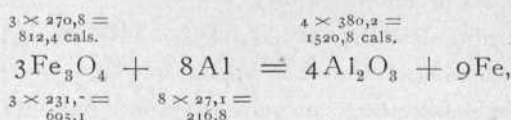
$$x = 852,8 \text{ calorías (3).}$$

(1) Para el iridio admite Nernst 2200° como temperatura de fusión; v. Bolton 2250° para el tántalo, considerándose próxima a 2500° para el osmio.

(2) Al cambiar los tranvías de Valladolid la tracción animal por eléctrica, fueron soldados los carriles por este medio, con gran admiración y sorpresa de los vecinos, lo que me sugirió la idea de vulgarizar el procedimiento con un artículo que apareció en el *Norte de Castilla*, núm. 19.540, 19 de Junio de 1910.

(3) Agréguese que la reacción de esa cantidad de termita puede quedar cumplida perfectamente en diez segundos y se comprenderá la enorme temperatura que llega a alcanzarse.

Para el caso del óxido ferroso-férrico tendríamos:



y, por tanto, escribiremos:

$$\frac{695,1 + 216,8}{1000} = \frac{1520,8 - 812,4}{y},$$

en donde

$$y = 776,8 \text{ cal.}$$

Con la misma facilidad hallaremos que un kilogramo de mezcla, a base de bióxido de manganeso, produce 1040,8 calorías, en tanto que, si entra el óxido manganeso-mangánico el número de calorías desciende a 593,9. Los datos así deducidos permiten formar juicio *a priori* de la marcha relativa de las reacciones en los casos que pueden utilizarse dos óxidos del mismo metal, y más adelante veremos cómo la práctica confirma estos resultados.

IV

Resta para dar fin de esta parte del trabajo, antes de pasar al detalle de las prácticas efectuadas, dedicar unas palabras a las formas de aluminio que conviene emplear y a la disposición adoptada en todas las operaciones.

Atendiendo al principio general que exige un buen contacto entre los cuerpos reaccionantes, es evidente conviene aluminio en el mayor estado de división posible, empleando también los óxidos finamente pulverizados. Sin embargo, si el uso del aluminio en polvo fino es indispensable en algunos casos, presenta en otros inconvenientes serios y, en términos generales, la forma de arena es más ventajosa. El comercio suministra aluminio en polvo y en polvo fino, arena, limaduras y virutas de diversos gruesos, pero basta con disponer de arena y polvo,

sometiendo éste a una purificación previa, para poder realizar toda clase de trabajos en aluminotermia (1).

Las impurezas más frecuentes del aluminio son cobre, hierro, silicio, alúmina, nitrógeno y carbón, que, en conjunto, pueden encontrarse en proporción de algunas centésimas al 4 ó 5 por 100. Es del mayor interés emplear en las aluminotermias las clases más puras.

Las materias extrañas de la arena son exactamente las mismas del aluminio de que procede, y en la misma proporción aproximadamente. En cambio, el polvo obtenido, aun partiendo de aluminio de la mejor calidad, contiene, según Kohn-Abrest (2), además de materias grasas, hasta un 5,72 por 100 de óxidos de aluminio, quizá no bien definidos, con pequeñas cantidades de silicio, sílice, hierro, carbono, nitrógeno, etcétera.

La presencia de materias grasas en el polvo de aluminio, que desde luego se delata por el olor del producto, es en extremo perjudicial, no sólo porque parte del carbono que contiene puede unirse con los metales que se preparan, sino por las irregularidades que determina al propagarse la reacción y el abundante desprendimiento de gases que se produce, causa muchas veces de proyecciones de la masa incandescente, que resultan peligrosas, y de la heterogeneidad tanto del botón metálico como de la escoria.

La proporción de materia grasa es muy variable. En unos materiales hemos encontrado 0,50 por 100, en tanto que en otros la cantidad se ha elevado a 1,10 por 100. Tales productos pueden emplearse directamente en la confección de cerezas o mezcla de encender, pero es necesario, si se destinan a la obtención de metales, someterlos a un tratamiento por éter ordinario y mejor por éter de petróleo bien rectificado de antemano (3), hasta conseguir la completa eliminación de aquellas materias.

(1) Entre el aluminio en polvo y polvo fino que algunas casas suministran, no se aprecian diferencias sensibles con un examen superficial, y muy bien pueden considerarse como la misma suerte para estos efectos. De la arena (Merck) hemos obtenido tres tipos distintos, utilizando tamices de 0,5 milímetros y 0,9 milímetros. Llamaremos en lo sucesivo núm. 1 a la que pasa por el primero, número 2, por el segundo, y núm. 3 a la más gruesa.

(2) *Ann. Chim. Anal.*, 3, 97 (1909).

(3) Conviene hacer este tratamiento empleando extractor Soxhlet, modelo ordinario. Se coloca el aluminio en un cartucho de papel de filtro de diámetro

Los crisoles que se emplean en las operaciones industriales son de construcción especial y a base de magnesia, protegidos exteriormente por una envoltura metálica. En el laboratorio pueden utilizarse los ordinarios de tierra refractaria o grafito, brascados con magnesia (1) en el interior, si se desea eliminar algunas impurezas, o sin revestir cuando se trata de simples ejercicios. Con la plumbagina puede, en efecto, incorporarse al metal algo de carbón, y silicio con los de tierra, procedente más bien—según hemos podido observar—de la arena sílicea que con frecuencia acompaña al material en proporción crecida, que de los silicatos de aluminio, también de posible reducción. Conviene, pues, elegir crisoles fabricados con material que tenga poca sílice, clase fácil de distinguir observando con una lente la superficie exterior y mejor la de fractura. De todas suertes, en aluminotermias con pequeñas cantidades, y haciendo reaccionar de una vez el total de mezcla, puede en nuestro concepto desecharse todo temor, cualquiera que sea el crisol empleado. Es cierto que las paredes interiores de los muy síliceos aparecen veladas por una tenue película de color gris acerado debida al silicio reducido, pero el contacto del metal con las paredes es muy escaso, ya que la escoria representa el mayor volumen y los glóbulos metálicos circulan por su seno, y únicamente en el fondo, al reunirse el metal en una sola masa, las condiciones para disolver silicio pudieran parecer más favorables. Pero como esa parte del crisol, por ser la más gruesa y propagarse la reacción de arriba abajo, alcanza menor temperatura, es seguro que la confluencia del metal va seguida de la solidificación inmediata, y en estas condiciones escasa o nula será la porción de silicio que puede tomar.

La disposición utilizada es sencillísima: exige disponer de un vaso

apropiado al tubo del extractor, arrollándole un hilo para que no se deforme y dejando la parte superior abierta para que caigan sobre el aluminio directamente, las gotas de disolvente que refluyen del refrigerante.

La rectificación del éter de petróleo es indispensable, si no se dispone de buena marca, porque la mayor parte de los productos que con este nombre o el de esencia de petróleo circulan en el comercio, contienen materias de alta temperatura de ebullición, que es difícil de eliminar por evaporación, y por lo menos para un empleo inmediato, representan casi los mismos peligros que las materias grasas.

(1) Puede emplearse para esta operación la masa formada por 80 partes de magnesia calcinada a elevada temperatura, 20 de la calcinada a baja y 10 ó 12 de agua.

de pila de Bunsen, arena ordinaria pasada por un grueso tamiz, que elimina las piedrecitas, y cartón de amianto con grueso aproximado de 1,5 a 2 milímetros. Con el cartón, y de forma que constituya una doble o triple envoltura sujeta con alambre fino de hierro recocado, se rodea el crisol de tal forma que, al sacar éste, quede formado un molde lo más perfecto posible, pero no muy ajustado, porque en él se han de colocar otros crisoles que si bien han de ser del mismo número, pueden presentar alguna variación en el diámetro exterior.

Introducido esta especie de molde en el vaso de pila, cuidando que en el fondo apoye sobre tres o cuatro pedazos de cartón o una capa de arena, se llena con ésta todo el espacio comprendido entre molde y vaso. Con este mecanismo se pueden realizar numerosos experimentos, siempre con crisoles del mismo número, pues una vez verificada la reacción se saca con la tenaza o a mano si estuviera frío y se reemplaza con otro. A veces puede utilizarse el mismo lecho para crisoles de otro tamaño, pero en general va mejor el apropiado para los de su clase.

Es conveniente, para resguardar lo que llamamos molde, disponer las cosas de manera que el crisol sobresalga unos dos centímetros, y sobre esa parte se coloca una arandela o bien un rodete hecho con tira estrecha de cartón de amianto, de modo que cubra con exceso los bordes de aquél. Así, caso de derramarse masa, cosa que ocurre con frecuencia, se adhiere y solidifica sobre la parte de protección, que sufrirá los deterioros, quedando el molde intacto.

Cada crisol sólo sirve para una operación, aunque se hagan tandas de aluminotermias con óxidos del mismo metal, pues, aparte el hecho de aparecer resquebrajado por la rápida elevación de temperatura (los de plombagina resisten mejor en general), hay que romperlos después del enfriamiento para extraer la masa metálica.

Indiquemos ahora la manera de proceder en el caso general. Seguros de que el óxido metálico está bien seco, se pesa la cantidad destinada a la práctica, así como el aluminio calculado en virtud de la reacción que ha de verificarse, procurando entre éste en ligero defecto para evitar que el sobrante, si lo hubiese, apareciera aleado con el metal. Hecha la mezcla en el mortero, hasta conseguir la mayor homogeneidad posible, se lleva al crisol, que no deberá llenarse más de $\frac{4}{5}$ de su capacidad, dando de tiempo en tiempo suaves golpes sobre la mesa o

comprimiendo la masa con utensilio apropiado cualquiera. Cargado el crisol, se dispone la cereza, introduciéndola en la mezcla, de forma que la base cóncava quede sólo al descubierto.

Colocado el crisol en su lugar y depositada la perlita de fósforo o cabeza de cerilla sobre la cereza, se prende fuego con las debidas precauciones. En el momento que la cereza comienza a deflagrar, otro operador dispuesto a distancia conveniente (unos 80 centímetros) y resguardado detrás de un tablero que alcanza su cintura, coloca la tapadera del crisol, sirviéndose de una larga tenaza, ejerciendo alguna presión en el primer momento (1), para dejarla libre después. En tanto la reacción transcurre, se preparan dos tenazas de puntas curvas, y sin perder tiempo, en el momento que ha terminado, se coge el vaso de pila según los extremos de un diámetro, se levanta y golpea suavemente contra el suelo, repetidas veces, para favorecer el descenso de los glóbulos metálicos. En este momento puede quitarse la tapadera, si no está soldada, para utilizarla en otra operación, siempre que se trate del mismo metal, y enfriado el crisol dentro o fuera del lecho de amianto, según convenga, se procede a la extracción del botón metálico rompiendo con el martillo recipiente y escoria.

Pudiera pensarse en la protección de las manos y cara del que trabaja, como se hace en las operaciones de carácter industrial, pero procediendo como se ha indicado y no apartándose de aquellas elementales reglas de prudencia que no debe jamás olvidar el que practica en el laboratorio, no vemos de necesidad tomar precauciones especiales.

Finalmente, no es recomendable, en general, para las aluminotermias con pequeñas cantidades, la práctica seguida en las industriales de fraccionar la mezcla, para agregar nueva porción en el momento que ha terminado de reaccionar la anterior. Procediendo con cantidades grandes resultan ventajas conduciéndose de tal manera, pero en pequeño tan sólo inconvenientes hemos encontrado. Sin entrar en la exposición y análisis detallado de ellos, bastará indicar que, muchas veces no se logra reunir el metal procedente de cada adición, lo que

(1) Si la tapadera ajusta muy bien sobre los bordes del crisol, cosa poco frecuente, deberá hacerse con alicates unas muescas, para que encuentren fácil salida las materias que se volatilizan.

entraña pérdidas considerables, y en otros, el hecho de producirse la reacción de abajo arriba, es decir, siguiendo camino contrario al que lleva en la primera porción, determina proyecciones considerables de masa que no ha reaccionado y puede alterarse la composición de la parte que resta en el crisol, porque el óxido metálico, siempre reducido a polvo finísimo, es de expulsión más fácil que la arena de aluminio a pesar de su baja densidad. Conviene, pues, elegir crisol con capacidad suficiente para contener la totalidad de la mezcla, siempre que la cantidad no exceda de 1 a 1,5 kilogramos; pero no pueden darse reglas fijas sobre este punto, porque para el mismo peso varía notablemente el volumen de cada óxido, habiéndolos muy condensados, como lo son siempre el ferroso-férrico, bióxido de manganeso, etcétera, en tanto que los sexquíóxidos de hierro y cromo pueden presentarse muy voluminosas.

V

Preparación de silicio cristalizado (1)

Hay que disponer, en primer término, de arena cuarzosa pura. La casa Kahlbaum suministra, con el nombre de *arena de mar, lavada*, un material que, desde luego, puede utilizarse por su calidad y buen estado de división. También hemos extraído silicio de arena procedente del río Pisuerga, sometida a una purificación previa (2). Se puede proceder mezclando: arena cuarzosa, 100 gramos; polvo de aluminio pu-

(1) Detalles acerca de esta práctica y de la siguiente se encuentran en el trabajo de K. A. Küne (Dresden), *Verfahren zur Darstellung von Si und B in kristallinischer Form*, también publicado en *Chem. Zentralblatt*, 1, 64 (1904), y en el libro de H. Biltz y W. Biltz, *Übungsbeispiele aus der unorgan. Experimentalchemie*. Leipzig, 1907, págs. 12 y 13.

(2) Elegida en punto que presentaba buen aspecto, fué sometida a una serie de lavados con agua corriente para eliminar la arcilla por arrastre, tratándola después sucesivamente por ácido clorhídrico comercial diluido, ácido concentrado y agua regia, para terminar con repetidos lavados con agua de fuente y destilada, hasta conseguir la eliminación de los ácidos. Después de seca, se tamizó utilizando sólo la de grano inferior a 0,5 milímetros.

rificado, 50 gramos; arena de aluminio núms. 1 ó 2, 65 gramos (1) y flor de azufre de buena calidad, 133 gramos. Con una cereza y operando como queda dicho, la masa entra en reacción, que se propaga de una manera regular. Una corona de fuego de aspecto lívido sale entre la tapadera y el crisol. Terminada la reacción y frío éste, se le introduce en un recipiente de grandes dimensiones lleno de agua, donde el sulfuro de aluminio formado actuando con ésta, determina al poco tiempo una viva efervescencia debida al desprendimiento de ácido sulfhídrico.



En el momento que la producción de gas ha cesado, se vierte el agua, agitando de antemano, y por adiciones sucesivas de líquido seguidas de decantaciones, se logra separar todo el hidróxido de aluminio, llegando a un residuo constituido por el crisol más o menos resquebrajado y glóbulos o masas metálicas de tamaño variable, formadas por aluminio que contiene entre su masa silicio cristalizado.

Separada la parte útil, es necesario eliminar el aluminio por tratamientos con ácido clorhídrico diluido al principio y concentrado después. Obsérvase que, a pesar de lo bien que este ácido ataca al referido metal en condiciones ordinarias, no se consigue su completa separación hasta después de varios días, aunque se tome la precaución de calentar, cosa que debe hacerse siempre, exceptuando los primeros momentos. Para ganar tiempo en el ataque, facilitando la penetración del ácido, conviene desprender cada día la masa cristalina que va apareciendo en la superficie de los grandes glóbulos, dando a manera de cortes con el cuchillo de laboratorio.

Conseguida la disolución del aluminio, se termina la operación hirviendo el producto obtenido, que trabajando bien no debe bajar de 25 gramos, con ácido clorhídrico concentrado, lavando con abundante

(1) Es indispensable el empleo de aluminio bajo estas dos formas, si bien puede variar algo la proporción indicada, porque de lo contrario se cae en uno de los extremos siguientes: con arena de aluminio, aunque sea la número 1, es difícil conseguir reacción la masa porque el azufre se funde y engloba al resto; por el contrario, si todo el reductor se emplea en polvo, la acción es demasiado enérgica y se proyecta parte de la masa, reduciéndose el rendimiento.

agua antes de proceder a la desecación. Si se desea mayor pureza, hay que calentar el silicio con ácido fluorhídrico en cápsula de platino durante una hora, lavar con agua y repetir el tratamiento con los ácidos clorhídrico y fluorhídrico, si se estima necesario.

Preparación de boro cristalizado

Se parte del anhídrido bórico recientemente preparado y reducido a polvo (1), siguiendo con exactitud la marcha íntegra que se ha indicado para el silicio. Las proporciones que dan buen resultado son las siguientes: anhídrido bórico, 100 gramos; polvo de aluminio desengrasado, 90; arena de aluminio números 1 ó 2, 110 gramos; flor de azufre, 150. La corona de fuego, que es intensa y vistosa, tiene color verde. El rendimiento es superior a la mitad del teórico, y la cristalización, en general, más deficiente que la conseguida en el silicio.

Preparación de hierro puro

Conviene el empleo de sexquióxido de hierro y arena de aluminio sin clasificar. Para una carga se pesan 500 gramos del primero (2), bien seco, y 165 de arena (teóricamente 169,5). Se puede proceder

(1) Como es sabido, la preparación de este cuerpo no ofrece dificultad; pero en cambio la pulverización de la masa vítrea que resulta es bastante fatigosa, dada su dureza y la facilidad con que los pedacitos saltan proyectándose fuera del mortero. Debe evitarse la pérdida utilizando un recurso de laboratorio apropiado. El polvo pasado por tamiz de 0,2 a 0,3 milímetros, se guarda hasta su empleo en frasco bien seco y con tapón parafinado, porque si absorbe agua es para combinarse con ella y no puede expulsarse por los medios ordinarios de desecación.

(2) Si el óxido férrico es muy voluminoso (de esta clase era el que hemos empleado), la carga con 500 gramos exige crisol que exceda del tamaño de los ordinariamente usados en los laboratorios. Ensayados diversos medios para reducir el volumen del óxido, se consiguió, en regular escala, de la manera siguiente: malaxado en una cápsula de porcelana con agua destilada hasta obtener masa consistente y después de seca en la estufa de aire, se introduce en un crisol, comprimiéndola con la mano del mortero y se somete a la acción del calor, cuidando de no rebasar el rojo incipiente. Después de frío se pulveriza y pasa por el tamiz.

con cantidades menores, pero disminuye la proporción relativa de metal que se obtiene.

La reacción es regular; escoria y metal aparecen perfectamente separados, consiguiéndose como término medio 300 gramos de producto, que representa aproximadamente el 85,7 por 100 del rendimiento teórico.

No es práctico ni recomendable, por tanto, utilizar polvo de aluminio en mezcla con óxido férrico. La reacción es violenta y se proyecta masa. Después del enfriamiento, se encuentran las paredes del crisol cubiertas en su totalidad con una capa de escoria que retiene globulitos metálicos. Su espesor es tal que, al romper el crisol, puede obtenerse un molde interior perfecto, mientras que en el fondo se acumula una pequeña cantidad cubriendo a un botón metálico que no representa un rendimiento superior al 30 ó 35 por 100 del teórico.

Por efecto contrario, y sin duda debido a la gran condensación de volumen que de ordinario presenta el óxido ferroso-férrico, no pueden utilizarse sus mezclas con arena ni con polvo de aluminio, a pesar del elevado número de calorías que representa (776,8 por kilogramo, según se ha visto). El resultado es negativo, por lo menos en pequeñas cantidades, como lo demuestra la siguiente práctica:

Se intentó poner en reacción por los medios ordinarios, sin conseguirlo, una mezcla de óxido ferroso-férrico, 400 gramos, y polvo de aluminio, 122 (en teoría 124,7). En vista del resultado, se calentó el crisol con la carga a unos 400° en horno de Perrot, y se volvió a intentar la reacción. Como tampoco se consiguiera, se dispuso sobre la masa caliente una capa de termita, y prendida con una cereza, propagó la reacción al resto, donde fué transmitiéndose, pero de una manera tan lenta que tardó algunos minutos en terminar. Después del enfriamiento y roto el crisol, se encontró una masa esponjosa y homogénea, sin separación visible de metal. Repetido el ensayo nada nuevo se consiguió.

Puede trabajarse con mezclas de sexquióxido de hierro y óxido ferroso-férrico, variando la clase de aluminio a medida que la proporción del segundo aumenta. Así, la arena sin clasificar que va bien en las que contienen poco óxido salino, debe reemplazarse por la núm. 1 si se eleva algo la cantidad de aquél, llegando a la arena mezclada con polvo, en aumento progresivo, cuando la cantidad de óxido ferroso-férrico

se halla comprendida entre el 25 y 50 por 100, límite que no debe ser rebasado. Es necesario advertir que, el empleo de tales mezclas, no representa ninguna ventaja sobre la manera de proceder al principio recomendada y en cambio el gasto es mayor, ya que el precio del óxido ferroso-férrico es siempre más elevado que el correspondiente al sexquióxido.

Preparación de manganeso puro.

Puede ensayarse con buen resultado la siguiente mezcla: Óxido manganoso-mangánico, 510 gramos; bióxido de manganeso, 40 gramos; arena de aluminio núm. 1, 175 gramos (177,5 teóricamente, o sea, 160,9 gramos que corresponden al primer óxido y 16,6 al segundo). Si no se consigue la reacción después de probar con una cereza dos o tres veces, debe cubrirse la superficie con la mezcla de encender ($Ba O_2 + Al$), y mejor con 20 gramos de la preparada con bióxido de manganeso y arena núm. 1 en proporción conveniente ($3 Mn O_2 + 4 Al$). La reacción, una vez iniciada, se propaga con mucha regularidad y el metal aparece de ordinario muy separado de la escoria. Rendimiento, 70 por 100 del teórico, aproximadamente.

El bióxido de manganeso por su riqueza en oxígeno y la gran cantidad de calor que suministra al reducirse por el aluminio, no puede en principio utilizarse para la extracción del metal, aun empleando arena núm. 3, porque las reacciones son muy violentas y no llega a obtenerse rendimiento superior al 40 por 100 del teórico. Si en sustitución de la arena se emplea polvo de aluminio, la violencia aumenta considerablemente, resultando peligroso el manejo de esas mezclas.

Las reacciones entre el óxido manganoso-mangánico y la arena son en general lentas, y en relación con el número de ésta. Se avivan notablemente empleando aluminio en polvo, pero es más recomendable, como se ha visto en la fórmula al principio propuesta, modificar la velocidad y con ello la temperatura, mezclando cantidades variables de bióxido. Su proporción no debe exceder del 25 por 100, calculando por separado el aluminio correspondiente a cada porción de óxido.

El metal obtenido es frágil y se rompe sin dificultades con suaves golpes de martillo. En unos casos la superficie de fractura presenta

intensa irisación con matices verdes, azules y violados; en otros no se percibe este fenómeno. No se altera en el aire húmedo aun por exposiciones prolongadas.

Como es natural, de la pureza de los óxidos depende en parte la del metal. Con los procedentes de calcinar nitrato o carbonato, y también de reducir permanganato, se ha conseguido obtener metales de riqueza superior al 99 por 100, con mínimas cantidades de hierro, silicio y aluminio. Las manganesas comerciales, aun después de lavadas con ácido, no son materiales de garantía.

Nada indicamos de la transformación del bióxido en óxido manganeso-mangánico, por ser demasiado conocida. Únicamente advertimos que no debe abusarse del fuego. Del empleo del horno Perrot para tales efectos, hemos quedado muy satisfechos.

Preparación de cromo.

Se consigue con aceptable rendimiento procediendo como sigue: 400 gramos de sexquíóxido bien seco se mezclan con 100 de arena núm. 1 y 37 de polvo de aluminio (teóricamente 139,6 gramos). Cargado el crisol, se tapa y lleva al horno, donde es sometido a un calor progresivo, hasta que las paredes de aquél principian a ponerse rojas. Teniendo todo dispuesto y procediendo con la mayor rapidez posible, se coloca el crisol en el lecho de amianto, y depositada la cereza en su lugar, se prende. La masa entra en combustión rápida, aunque sin violencias, encontrándose después del enfriamiento un botón metálico bien separado y algunos glóbulos retenidos por la escoria. En total, vienen a recogerse unos 225 gramos de metal, que representa aproximadamente el 82 por 100 del rendimiento teórico.

Al romper la escoria se observa, como en otros casos, la cristalización del sexquíóxido de aluminio, pero con la particularidad de presentarse, sobre todo en la superficie interior de las cavidades, teñido de color rojo violado por el óxido de cromo disuelto, prueba al mismo tiempo de que se ha trabajado con ligero exceso de este cuerpo. Sabido es que estos cristales, conocidos con el nombre de *corindon de cromo* o *corrubis*, son extremadamente duros y fáciles de pulverizar. Tienen las mismas aplicaciones que el carborundo o siliciuro de carbono, al

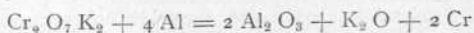
que pueden reemplazar con ventaja por su mayor dureza y bajo precio, pues, como se ve, constituyen un producto secundario, mientras que la preparación de aquél exige el gasto de grandes cantidades de energía eléctrica.

Recomiendan H. y W. Biltz, en su ya citado libro, se emplee el total de aluminio necesario para preparar el cromo, bajo la forma de polvo, y que se cubra la mezcla con la de encender, de manera que en la parte inferior de ésta haya cierta penetración entre una y otra. Asimismo, disponen sea llevado el crisol a un hornillo de carbón, donde se mantiene hasta que la reacción da comienzo por sí misma. No vemos necesaria tal manera de proceder. Es verdad que los citados autores emplean cargas más pequeñas (70 gramos de Cr_2O_3), y se previenen sumando calor para asegurar la fusión de la escoria y separación del metal, pero esto se consigue perfectamente aun trabajando con 50 gramos de sexquióxido, y sobre todo si la operación se realiza después de otra aluminotermia cualquiera, para aprovechar el calor comunicado al amianto y arena que le circunda. También puede prescindirse de la mezcla de aluminio y bióxido de bario, ya que la cereza inicia bien la reacción con cualquier cantidad de óxido, siempre que el crisol haya sido objeto del caldeo previo, como se ha indicado.

Variando la proporción de aluminio en polvo y la de arena se puede modular la marcha de la reacción acomodándola al objeto que se persigue, pero es más recomendable seguir la práctica de J. Olie (1), que combina el empleo del óxido con el dicromato potásico fundido (2), logrando así suprimir la operación previa de calentar el crisol. Procede el autor citado preparando dos mezclas: una de sexquióxido bien seco con polvo de aluminio en proporción conveniente (152,2 por 54,2), y otra de dicromato fundido y pulverizado con igual clase de reductor (50 por 18), para componer finalmente la mezcla de reacción, tomando 20 gramos de la segunda y 100 de la primera. Inicia la reacción con mezcla de encender, accionada a su vez por cinta de magnesio en combustión. El rendimiento varía del 50 al 75 por 100 del teórico, aumen-

(1) *Chem Zentralblatt*, 11, 1755 (1906) y *Chemisch Weekblad*, 3, 662 (1906). Amsterdam.

(2) Entre el aluminio y el dicromato se verifica la reacción



tando a medida que crece la cantidad de mezcla consumida en cada operación. Para masas algo mayores, se varía la proporción entre las mezclas, empleando solo de 10 a 15 gramos de la segunda por cada 100 de la primera.

Debemos advertir que con la cereza de clorato se consigue la reacción tan fácilmente como se logra con la mezcla de bióxido. El polvo de aluminio puede también sustituirse en parte por arena núm. 1, con ventajas en el rendimiento.

Preparación de algunas aleaciones.

Ferro-silicio.—Se logra un material con 16-17 por 100 teórico de silicio, haciendo entrar en reacción por medio de una cereza la siguiente mezcla: Sexquióxido de hierro seco, 250 gramos; arena como la utilizada en la preparación del silicio, 74,43 gramos; arena de aluminio número 1, 127 gramos (129,2 teóricamente), o bien arena de aluminio sin clasificar, 112 gramos, y polvo de aluminio, 15. La reacción marcha con regularidad separándose bien la masa metálica, que es brillante, frágil y de estructura cristalina. Con frecuencia presenta en su interior cavidades, cuyas paredes están erizadas de cristales.

El rendimiento para las cantidades indicadas no es menor de 155 gramos, que representa el 74 por 100 de lo deducido en teoría.

Ferro-manganeso al 50 por 100 teórico.—Procédase con óxido férrico, 200 gramos; óxido manganoso-mangánico, 194,20; arena de aluminio núm. 2, o bien sin clasificar, 127 gramos (lo calculado es 129,1). Obsérvase una reacción enérgica con producción de muy elevada temperatura, habiendo con facilidad pérdida de masa. El botón metálico es duro, entrándole la línea muy mal.

Con las cantidades propuestas se obtienen ordinariamente, si no hay pérdidas por proyección, unos 200 gramos de metal, es decir, del 70 al 72 por 100 de lo calculado.

Es fácil variar la cantidad de manganeso dentro de los límites deseados, pero a medida que la proporción de óxido manganoso-mangánico aumenta sobre lo antes consignado, el aluminio debe emplearse en mayor estado de división (arena núm. 1, combinando con polvo si fuese de mayor espesor). Deseando materiales con gran dominio del

manganeso, se puede también sustituir parte del óxido salino con bióxido, en armonía con lo indicado en la preparación de este metal.

Ferro-cromo al 50 por 100 teórico.—Con rendimiento que no baja del 70 por 100, puede ensayarse la siguiente mezcla: Óxido de hierro, 200 gramos; óxido de cromo, 203,62; arena de aluminio núm. 1, 125 gramos; polvo de aluminio, 13 (calculado 140,3 gramos). El metal es muy tenaz, duro hasta el extremo de rayar débilmente al vidrio, y algo maleable. La fractura es francamente cristalina, y como en el caso del ferro-silicio, presenta cristales en las oquedades que se encuentran repartidas por la masa.

Ferro-vanadio al 25 por 100 teórico, aproximadamente.—Hay que disponer del pentaóxido de vanadio V_2O_5 , prefiriendo el puro al recomendado para usos técnicos. Necesita una fusión preliminar en cápsula de platino (1), con preferencia al crisol, reduciéndole a polvo fino después de frío. Para un rendimiento que se aproxima al 85 por 100 del teórico, puede procederse con 200 gramos de óxido férrico, 83,5 de pentaóxido de vanadio, y 108 de arena de aluminio núm. 1 (109,17 teóricamente). El material obtenido es maleable y resistente en alto grado. Por el temple se hace duro y quebradizo, presentando fractura cristalina bien manifiesta.

De una manera análoga y procediendo con cantidades de óxido férrico no superiores a 250 gramos pueden obtenerse ferro-tungstenos del 35 al 40 por 100.

Cromo-manganeso.—Meditando algo acerca de lo dicho en la preparación de estos metales aisladamente, se deduce deben emplearse mezclas de sexquióxido de cromo y bióxido de manganeso para obtener ligas donde el cromo haya de dominar. Así quedan compensadas, con la fácil combustión y enorme calor que produce el uno, las dificultades para poner en marcha la reacción del otro, consiguiendo al propio tiempo la temperatura necesaria para fundir el cromo, metal que, según Lewis, experimentador que ha encontrado números más bajos, resulta superior a 1.500° . Si, por el contrario, ha de dominar el

(1) Se puede efectuar por porciones de 25 gramos y basta el fuego de un mechero Bunsen para conseguir el cambio de estado. Al enfriarse cristaliza con producción de ráfagas luminosas, visibles en la obscuridad. La adherencia al platino es escasa o nula y la separación fácil.

manganeso, será conveniente pensar en la sustitución parcial y progresiva del bióxido por el óxido manganeso-mangánico, para conservar la reacción dentro de los límites de velocidad y desarrollo convenientes, no olvidando que también se consigue bastante variación en los efectos combinando las distintas formas de aluminio.

Con rendimientos que varían del 60 al 75 por 100 puede ensayarse, por ejemplo, la siguiente mezcla, que suministra teóricamente cromo con su peso de manganeso: Óxido de cromo, 200 gramos; bióxido de manganeso, 216,6; arena de aluminio núm. 1, 110 gramos, y de la núm. 2, 51 gramos (lo calculado asciende a 163,17 gramos). El metal obtenido es duro y frágil.

Para un cromo con 25 por 100 teórico de manganeso sirve la mezcla: Óxido de cromo, 250 gramos; bióxido de manganeso, 90,2; arena de aluminio núm. 1, 113 gramos, y polvo, 12.

Aluminotermias con fundente.

Una de las causas que disminuye el rendimiento en las aluminotermias con pequeñas cantidades es la imperfecta separación del metal y la escoria. Aparte el botón metálico principal, numerosos glóbulos se encuentran de ordinario dispersos por la masa de aquélla, y no resignándose a perderlos, precisa reducirla a trozos pequeños, para que se vayan separando. Pero con esta operación, que permite recoger las masas metálicas parciales de mayor tamaño, se pierden las pequeñas en su mayoría, unas veces por no hacerse visibles y otras porque se rompen y pulverizan, si de materiales frágiles se trata, al mismo tiempo que se divide la escoria, tan dura y resistente que sólo con fuertes golpes se logra disgregar y poner en condiciones.

A su vez, la causa de la mala separación es la elevada temperatura de fusión o solidificación del sexquióxido de aluminio, pues si ya en los primeros momentos que siguen a la reacción presenta una fluidez dudosa, la viscosidad aumenta con extraordinaria rapidez y los glóbulos quedan detenidos en su movimiento de descenso. Al efecto de aprovechar las condiciones favorables del primer momento, recomendamos en la técnica general golpear suavemente sobre el suelo y en dirección vertical el conjunto formado por crisol y vaso de pila. Otro medio para

aumentar el rendimiento consiste en calentar previamente, siempre que se pueda, el crisol cargado con la mezcla, hasta alcanzar la temperatura que se estime adecuada; de esta suerte se asegura la producción de mayor temperatura final y, por tanto, escoria más flúida, pues si bien en el seno de la masa reaccionante oscila, como se ha dicho, entre 2.500 y 3.000°, siendo posible que en algún caso alcance mayor cifra, el crisol actúa como refrigerante desde el primer momento, pasando de la temperatura inicial al rojo vivo, por lo menos en la cara interna, y determina un enfriamiento rápido. Los glóbulos metálicos que tocan en su pared se solidifican si no alcanzó grado conveniente, y por la misma razón la escoria pierde fluidez en sus inmediaciones, quedando aquéllos retenidos antes de llegar al fondo. Como demostración de este proceso puede citarse el hecho siguiente: muchas escorias se encuentran limpias de masas metálicas en su interior, en tanto que aparecen numerosos glóbulos metálicos en la periferia, una vez separado el crisol. A evitar en parte este defecto, disminuyendo en lo posible el enfriamiento por radiación, tiende la disposición adoptada con el molde de cartón de amianto, lo que, por otra parte, es mucho más práctico que empotrar el crisol en arena directamente, ya que siempre queda dispuesto el hueco para recibir otro, utilizándose parte del calor acumulado, cosa que no ocurre con la arena, pues al desmoronarse cierra el hueco y al introducir otro crisol se renueva total o parcialmente, perdiéndose tiempo y calor.

No obstante las precauciones apuntadas y que de manera positiva contribuyen al mejor éxito de estas operaciones en pequeño, pensamos aumentar el rendimiento, o por lo menos facilitar la operación de los productos, evitando así la molestia que representa la trituración de la escoria, cuando no quieren desperdiciarse las pequeñas masas metálicas en ella aprisionadas. La agregación de sustancias inertes, fusibles y capaces de producir con el sexquióxido de aluminio mezclas homogéneas de mayor fluidez a una temperatura determinada, es decir, con punto de fusión más bajo, podía resolver el problema. Recordando, en efecto, que en los ensayos de reducción por el aluminio efectuados por Wöhler y sus discípulos (cuando se ignoraba que la temperatura producida en la combustión de ese metal es suficiente para fundir el óxido originado), todos los investigadores operaban con fundentes, y entre ellos, de preferencia los fluoruros, utilizamos desde luego fluorina

y criolita que teníamos a disposición, y desde los primeros ensayos se advirtieron las ventajas de su empleo en los casos de posible incorporación, pues no siempre es práctica su presencia.

La agregación de fundente, en efecto, representa un nuevo factor, que si bien puede dar fluidez a la escoria, actúa como masa inerte que separa y divide a los cuerpos reaccionantes y absorbe calor en armonía con su capacidad, pasando desde la temperatura inicial de la masa hasta la final que se alcanza. Del efecto que domine dependerá la aplicación, que puede resumirse en el principio general siguiente:

Podrán realizarse con ventaja, interviniendo moderada cantidad de los fundentes indicados, todas las aluminotermias que en condiciones ordinarias se verifican con manifiesta intensidad y aquellas de marcha moderada que puedan ser vigorizadas en grado conveniente, para compensar la debilitación que la presencia de esas materias determina.

Es cuestión, por tanto, de estudiar las formas y proporciones del aluminio que debe utilizarse, la naturaleza del óxido o combinación de éstos, si para un mismo metal puede disponerse de más de uno, y la conveniencia de una calefacción previa, factores todos que, como es sabido, permiten modular las reacciones, aumentando o disminuyendo su intensidad.

Como ejemplo de aluminotermias con fundente logrando una separación perfecta del metal, puede citarse la preparación de manganeso a base del bióxido que, en condiciones ordinarias, no puede utilizarse solo. Véanse las proporciones: Bióxido de manganeso, 250 gramos; arena de aluminio núm. 3,95 gramos; polvo de aluminio, 7,50 (103,82 teóricamente), y criolita en polvo fino, 30 gramos. Se obtiene por término medio 130 gramos de manganeso en un solo botón, o sea, el 82 por 100 del rendimiento teórico. En proporción sensiblemente igual puede entrar la criolita: la mezcla de tres partes de ésta con una de fluorina, empleando el bióxido de manganeso asociado al óxido manganeso-mangánico, como se ha recomendado, sin más que elevar algo la cantidad de bióxido y disponiendo al mismo tiempo que entre en polvo una fracción del aluminio.

Con el hierro, utilizando siempre el sexquióxido, pueden emplearse proporciones de fundente que no superen al 70 por 100 del peso de aquél, sin más que sustituir la arena sin clasificar por la núm. 1, y va-

riando la manera de iniciar la reacción, si no se consigue con la cereza ordinaria. La separación del metal es perfecta siempre y con buen rendimiento.

En la preparación de ferro-manganesos, ferro-tungstenos, ferro-vanadios, etc., tiene ventajas el empleo de fundente. Por el contrario, varios intentos efectuados con el cromo fracasaron sin poder lograr la reacción de la masa, a pesar de poner todo el aluminio en polvo y calentar previamente el crisol con la carga.

Valladolid, septiembre de 1915.

NUEVAS PROPIEDADES ANALÍTICAS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LOS NITROPRUSIATOS ALCALINOS

POR

D. JOSÉ GIRAL PEREIRA

CATEDRÁTICO DE LA UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

Sesión del 20 de octubre de 1915.

Habiendo tenido necesidad de estudiar muchas propiedades del nitroprusiato sódico, con motivo de mis investigaciones sobre la naturaleza de las materias colorantes que dicho cuerpo origina, me encontré con caracteres no descritos o consignados con error y de importancia capital para el completo conocimiento de dicho cuerpo. Algo parecido puede decirse de los métodos de análisis propuestos para él.

La rectificación de esos errores, la crítica de propiedades y procedimientos y la consignación de mis investigaciones originales, sobre todo ello, constituyen el objeto del presente trabajo.

* * *

PROPIEDADES FÍSICAS (I).—Una muestra de nitroprusiato sódico purísimo de Kahlbaum presentaba color rojo rubí en un todo parecido a los cristales de ferricianuro potásico. Otra muestra, igualmente pura, de Merck, ofrecía color rojo oscuro, muy distinto del anterior. Más adelante veremos otras diferencias entre esas dos substancias; salvo indicación expresa, me referiré indistintamente a cualquiera de los dos.

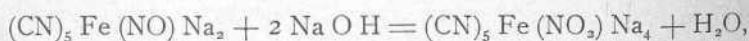
El nitroprusiato sódico es muy soluble en alcohol metílico; su coeficiente de solubilidad tiene un valor aproximado de 4 por 100 a 15°; esta propiedad me ha permitido obtener cómodamente algunos productos derivados suyos y constituye un carácter diferencial con los ferro y ferricianuros, que son insolubles en dicho líquido; en cambio, los carbo-

(1) Consigno solamente aquellas que no lo están en libros y revistas o que merecen una ampliación en su estudio.

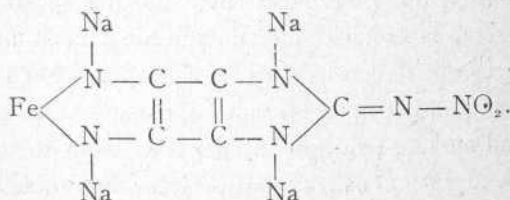
nilferrocianuros son muy solubles en alcohol metílico, y es muy posible que el nitroprusiato potásico sea insoluble, pues este caso se ofrece con otros pentacianuros: las sales $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{K}_3, \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{K}_2, \text{H}_2\text{O}$ son insolubles en metanol y, en cambio, las sales sódicas correspondientes son muy solubles en dicho líquido (1). La evaporación de la solución metólica del nitroprusiato sódico permite obtener la sal al estado anhidro; es poco soluble en etanol y en glicerina: Insoluble en alcohol amílico, creosota, anilina, éter de petróleo, sulfuro de carbono, cloroformo, éter, acetatos de etilo y amilo y benceno. De sus disoluciones acuosas tampoco se precipita por adición de estos líquidos.

* * *

Acción de los álcalis.—Cuando actúan los hidratos potásico y sódico en frío sobre su disolución acuosa, se observa que el color rojo de ésta cambia sensiblemente en amarillo sin que se perciba ningún desprendimiento gaseoso; esto hace pensar en la existencia de un nuevo compuesto. Hoffmann (2) ha obtenido el llamado nitroprusiato cuaternario mezclando disoluciones acuosas del sódico y de hidrato sódico, y precipitando la mezcla con alcohol; resultan tablas rojo-amarillentas, muy solubles en agua, dando disolución amarillo-rojiza intensa y correspondiendo a la fórmula $(\text{CN})_5(\text{NO}_2)\text{FeNa}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. No tengo más noticias de este cuerpo, pero creo que el proceso químico podría representarse por la ecuación:



haciendo resaltar la existencia de un grupo NO_2 , que no poseen los nitroprusiatos y la persistencia del hierro como divalente; todo lo cual se demuestra con la siguiente fórmula de constitución:



(1) Cambi: *Gazz. Chim. Ital.* 1, pág. 163, año 1911.

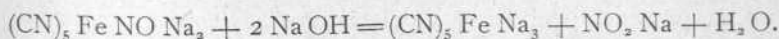
(2) *Zeit. f. Annual Chem.*, xi, 279; en Beilstein: *Handb. d. Org. Chem. Supplementos*, 1, 797.

Operando en medio metálico, yo he llegado a la obtención de otro cuerpo (1) de fórmula análoga. Para ello se mezclan dos disoluciones en metanol de 3 gr. de nitroprusiato sódico y de 3,5 gr. de hidrato sódico; después de la mezcla se observa lenta reacción sin desprendimiento gaseoso y con abundante precipitado de color amarillo intenso en líquido incoloro. Filtrando rápidamente a la trompa, lavando con metanol hasta que el filtrado no sea alcalino y desecando rápidamente en el vacío hasta peso constante, se obtiene una substancia amarilla muy débilmente verdosa, alterable al aire con paso a anaranjada; es muy soluble en el agua, y la disolución, que es amarilla intensa cuando reciente, se decolora con facilidad. Su composición corresponde a la de un acuoferropentacianuro de fórmula $(\text{CN})_5 \text{Fe}(\text{NO})_2 \text{Na}_4, \text{H}_2\text{O}$. El cuerpo tiene evidentemente un grupo NO_2 y su fórmula se diferencia de la de Hofmann en el número de moléculas de agua (2). Creo que la génesis de este cuerpo es idéntica a la del nitroprusiato cuaternario de Hofmann, y en su virtud interesaba caracterizar el grupo NO_2 en su molécula, cosa que practiqué aprovechando las numerosas reacciones de dicho radical y comparando los resultados obtenidos con el nitroprusiato sódico normal. Remito al lector al trabajo mío ya citado, en donde van consignadas con detalle las experiencias que practiqué y las deducciones que pude obtener de ellas.

Si se cambia el hidrato sódico por el potásico, los resultados son análogos; el cuerpo resultante es algo más verdoso, más estable, susceptible de cristalizar y da con mayor intensidad las reacciones del grupo NO_2 . Su composición se acomoda a la fórmula



No debe extrañarnos esta acción de los álcalis en frío. Parecía lógico que sustrajesen el grupo NO del nitroprusiato sódico normal para cambiarle en nitrito alcalino, y que el fenómeno químico se condujese conforme a la ecuación:



El cuerpo $(\text{CN})_5 \text{Fe} \text{Na}_3$ (con una molécula de agua) se conoce; ha

(1) *Anales Soc. Esp. Fís. y Quím.*, tomo XIII, pág. 145.

(2) La obtención y estudio de este cuerpo fueron practicados antes de conocer la somera indicación bibliográfica en la cual se menciona el de Hofmann.

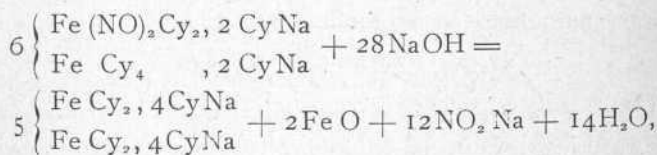
sido obtenido por Cambi (1), mediante la acción de los reductores (hidroxilamina, sulfuros, metanol, etc.), sobre el perferricianuro $(\text{CN})_5 \text{Fe Na}_2$, H_2O , y por Hofmann (2), reduciendo a 0° el nitroprusiato con hidroxilamina en medio alcalino. Es cuerpo inestable, descomponible a 5° (3), y con caracteres muy distintos de los nitroprusiatos cuaternarios ya citados; así, por ejemplo, dicho compuesto con agua de bromo produce el perferricianuro violeta, en tanto el cuaternario que yo obtuve produce solamente coloración rojiza y copos del mismo color si se calienta; por los ácidos pasa el primero a azul y el cuaternario persiste amarillo o se descompone con precipitado rojizo.

La pérdida del grupo NO de los nitroprusiatos normales no se efectúa más que parcamente en el vacío a 440° ; en esas condiciones se forma un tetracianuro ferroso-sódico (4) amarillo claro e insoluble en agua, conforme a la reacción siguiente:



En vasija cerrada y en atmósfera de anhídrido carbónico, la descomposición del nitroprusiato origina ferrocianuro, azul de Prusia, cianógeno y óxido nítrico (5).

Si los álcalis fijos actúan en caliente y a la presión ordinaria sobre el nitroprusiato sódico transforman a éste, sin desprendimiento gaseoso, en ferricianuro y nitrito sódicos y en óxido ferroso; éste se oxida rápidamente y el ferricianuro pasa a ferrocianuro. Esto se explica por la ecuación siguiente:



en la cual se admite para el nitroprusiato la fórmula doble; el grupo $\text{Cy}_2 \text{Fe (NO)}_2$ se escinde primero en Fe Cy_2 y $(\text{NO})_2$, y el cianuro ferroso en presencia del álcali y del cianuro sódico da ferrocianuro y

(1) *Gazz. Chim. Ital.* 1, 163, año 1911.

(2) *Liebig's Annalen*, cccxxii, 18, año 1900.

(3) *Idem id.*, Skraup: tomo clxxxix, 368, año 1877.

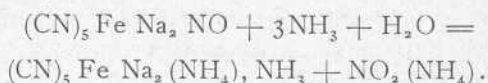
(4) Etard y Bemont: *C. R.*, 1c, 1.026.

(5) Pavel: *Ber. d. Deut.*, xv, 2.613.

óxido ferroso, en tanto que el grupo Fe Cy_4 , 2Cy Na oxida el NO en medio alcalino y le transforma en nitrito sódico.

Mi propia experiencia me permite asegurar este modo de descomposición, en el cual he basado un procedimiento de análisis de los nitroprusiats, como se verá más adelante.

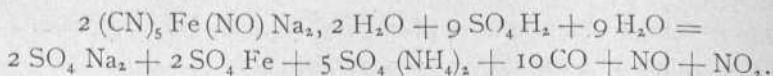
El amoníaco se comporta de modo distinto. Si predomina el nitroprusiato y la acción no es muy continuada y no pasa de 0° , se origina el amoniprusiato de *Hofmann* (1) $(\text{CN})_5 \text{Fe Na}_3 \text{NH}_3$, cuerpo que absorbe con facilidad el óxido de carbono para pasar a carbonilferrocianuro $(\text{CN})_5 \text{Fe Na}_3 \text{CO}$; también absorbe NO para pasar primero a nitroferrocianuro $(\text{CN})_5 \text{Fe Na}_3 \text{NO}$ y luego a nitroferricianuro (nitroprusiato normal) $(\text{CN})_5 \text{Fe Na}_2 \text{NO}$. Si la acción del amoníaco es a la temperatura ordinaria, se produce nitrito amónico y una nueva sal amoníaco-sódica (2):



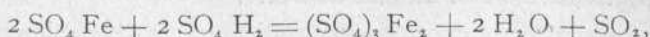
Acción de los ácidos.—Nos interesa especialmente la del ácido sulfúrico concentrado. Cuando actúa en frío disuelve el nitroprusiato sódico, dando un líquido amarillo, sin acción química ni efervescencia. Si se calienta muy lentamente, se observa que el líquido cambia su color en rojo vinoso intenso, con algún desprendimiento de vapores nitrosos y de ácido cianhídrico; aumentando la temperatura hay viva efervescencia, la reacción se hace violenta y se desprenden abundantes vapores nitrosos y de óxido de carbono, pero no de cianhídrico; cuando la temperatura llega casi a la ebullición del ácido sulfúrico, la masa se decolora, quedando pulverulenta y de color amarillo claro, a la vez que se desprenden abundantes vapores sulfurosos; el residuo insoluble está constituido en su mayor parte por sulfato ferroso (anhidro o monohidratado), mezclado a pequeña cantidad de azufre; diluyendo el conjunto, después de frío, se disuelve el primero en líquido casi incoloro, en el cual existen, además, sulfatos amónico y sódico. La descomposición en esta fase última es muy análoga a la que producen los ferrocianuros y puede formularse del modo siguiente:

(1) *Zeit. anorg. Chim.*; x, 267.

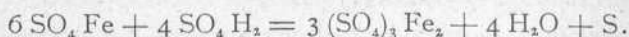
(2) Mauchot, Merry y Woringer.: *Ber. d. Deut.*, XLV-2869 (año 1912).



Parte del sulfato ferroso se oxida a beneficio del ácido sulfúrico en exceso y pasa a férrico, desprendiéndose gas sulfuroso:



y llegando hasta depositar azufre:



Es muy difícil conseguir una hidrólisis total de los grupos CN, mediante dicho ataque con ácido sulfúrico concentrado; se pierde alguna cantidad al estado de ácido cianhídrico. Pero si se agrega un cristal de cloruro sódico y se calienta en matraz cerrado por tapón con varilla de un metro de longitud (o unido con refrigerante a reflujo), la hidrólisis es completa y la destilación del líquido resultante, con hidrato sódico, desprende todo el amoníaco de dichos grupos CN.

Conforme a la ecuación anterior, son necesarios 1,48 gr. ó 0,8 c. c. de ácido sulfúrico concentrado para descomponer cada gramo de nitroprusiato sódico; pero un exceso considerable es conveniente para fluidificar la masa.

Si no se eleva considerablemente la temperatura y no se prolonga la acción del ácido sulfúrico, puede conseguirse que el ataque sea completo, sin producción de sal férrica. Este hecho, que yo he comprobado muchas veces, tiene importancia para deducir el estado en que se encuentra el hierro en el nitroprusiato; yo creo que lo está como ferroso y sobre ello volveré más adelante.

Si la cantidad de ácido sulfúrico empleada en el ataque es inferior a 1 c. c. por cada 0,1 gramo de nitroprusiato, y la reacción se conduce de modo que no se eleve la temperatura más allá de unos 90°, ni se perciba desprendimiento de gas sulfuroso, los resultados son muy distintos de los consignados, según he podido estudiar (1). Queda como final una masa amarillenta, la cual por dilución desprende muy abundantes vapores nitrosos y se va transformando poco a poco en líquido y precipitado de color violeta intenso. Esta transformación es eviden-

(1) *Anales. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, XIII, pág. 166-176.

temente una oxidación; se favorece agitando el líquido fuertemente, añadiéndole agua oxigenada, permanganato potásico, etc.; se retarda cuando se diluye el líquido con agua destilada y recientemente hervida, pero no se llega a evitar por completo por muchas precauciones que se tomen. El compuesto violeta es coloide y su hidrosol pasa a *gel* por el simple transcurso del tiempo; su estudio detallado y su análisis me permite asegurar que se trata del carbonil ferrocianuro férrico de fórmula $(CN)_5COFeFe$, descubierto por *Müller y Ortiel* (1). La producción de dicho cuerpo la explico en el trabajo citado, al cual me permito remitir al lector para todos los detalles que se refieren a esta cuestión. Esta curiosa acción del ácido sulfúrico sobre el nitroprusiato sódico, que yo he observado y explicado por primera vez, da la clave de un fenómeno consignado en algunos libros (2); se dice en ellos que la descomposición de los nitroprusiatos por el ácido sulfúrico concentrado va acompañada de coloración purpúrea, *debida a los sulfuros que se originan en la reducción del ácido*; estos sulfuros actúan sobre el nitroprusiato excedente y producen la conocida coloración. Aunque es sabido que los polisulfuros alcalinos son estables en presencia de ácido sulfúrico completamente desprovisto de agua y frío, éste no es el caso de los monosulfuros, ni el ácido empleado reúne las condiciones dichas; así es que, suponiendo que dichos sulfuros se formasen, se descompondrían en seguida con desprendimiento de ácido sulfhídrico, el cual no da coloración violeta con los nitroprusiatos; dicho de otro modo, en medio fuertemente ácido y caliente, la coloración no es posible. En cambio está fuera de duda que ello es debido al carbonilferrocianuro férrico, formado según hemos visto.

Si el ácido sulfúrico empleado es de una dilución inferior a 1 : 1, no ataca al nitroprusiato sódico después de ebullición continuada.

Los ácidos clorhídrico y nítrico, así como su mezcla (agua regia), atacan con dificultad al nitroprusiato, pero lo suficiente para poder apreciar en el líquido resultante la existencia de sales sódicas y férricas.

(1) C. R., CIV, 992: *Ann. Chim. Phy.* (6), XVII, 93. *Bull.* (2), XLI, 449.

(2) *Würtz, Dict. chim.*, letra C, pág. 1107.

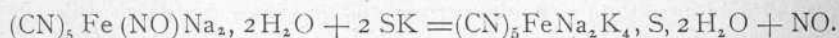
Acción de los agentes reductores

Sulfuros alcalinos.—Esta acción ha sido ampliamente estudiada por mí en otro trabajo (1). Me concreto en este lugar a consignar los resultados finales de mis investigaciones.

Parece fuera de duda que la coloración violeta o purpúrea producida es debida al azufre coloide originado en la reducción; a su vez el nitroprusiato debe pasar a otro pentacianuro. Estas afirmaciones están en armonía con el carácter reductor de los sulfuros; carácter que manifiestan con otros pentacianuros próximos al nitroprusiato, tales como el $(\text{CN})_5\text{FeNa}_2\text{H}_2\text{O}$ (2) (que solamente se diferencia en el cambio del grupo NO por H_2O).

La acción es diferente según se opere con el sulfuro sódico o con el potásico; en medio metálico produce el primero precipitado violeta algo soluble, en tanto que el segundo da un voluminoso precipitado rojo púrpura y coloide.

La suerte que en el fenómeno químico corre el grupo NO del nitroprusiato, es problemática. Según mis investigaciones, la materia colorante potásica está desprovista de él; la sódica debe tener algún grupo producido por su transformación. El proceso químico puede representarse, en el caso del sulfuro potásico, por la ecuación siguiente:



Si los sulfuros actúan en caliente sobre los nitroprusiatos, transforman a éstos en nitrosulfuros. Análoga acción ejerce el sulhídrico; se forma, en caliente, ácido cianhídrico, azul de Prusia, cianuro verde, azufre y el nitrosulfuro $\text{FeS}_3(\text{NO})_7\text{Na}, 2\text{H}_2\text{O}$. Si el sulhídrico actúa en frío sobre la disolución metálica del nitroprusiato, no hay fenómeno químico visible, según he podido observar.

Aldehidos y cetonas.—La acción del metanol ha sido ensayada por mí y ofrece particular interés. Me he servido del llamado trioximetileno en el comercio por la comodidad de su manejo; sabido es que la composición de este cuerpo no corresponde a su nombre, ignorándose

(1) *Anales. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, tomo XIII, pág. 17.

(2) *Cambi: Gazz. Chim. ital.* (1), pág. 163 (año 1911).

su peso molecular; de todos modos es, positivamente, un polioximetileno con fácil retorno al metanol. Añadiéndole a una disolución de nitroprusiato sódico, y calentando el conjunto, se observa viva efervescencia y toda una serie de coloraciones, siendo de notar una roja viva debida muy probablemente al mismo cuerpo que se origina con la mayoría de los aldehidos y cetonas, así como con el hipobromito sódico, hidroxilamina y otros cuerpos; aparece también un precipitado rojo claro mezclado con laminillas brillantes incoloras; el precipitado rojo se oscurece por ebullición pertinaz y parece estar constituido por un óxido de hierro más oxigenado que el férrico; su producción permite determinar cuantitativamente el % de hierro que contiene el nitroprusiato. Las laminillas que se producen conjuntamente son solubles en ClH y la disolución desprende NH_3 cuando se trata por NaOH; actualmente me ocupo en el estudio de esa substancia. La coloración roja intensa, sensible al $\frac{1}{30,000}$, se consigue añadiendo además clorhidrato de fenilhidracina e hidrato sódico; se produce primeramente una tinta azul, luego gris azulada, finalmente roja intensa (*Arnold-Mentzel y Rimini*).

Los aldehidos superiores y las metilcetonas reaccionan en medio alcalino dando coloración roja intensa, en cuyos detalles no entro por ser reacción conocida (1). Las cetonas cíclicas producen coloración azul; el aldehido benzoico, el cloral y las cetonas no metílicas originan dicho color. La naturaleza de éste es todavía desconocida. Yo he podido observar que el cuerpo rojo se logra precipitar por adición de exceso de propanona o de etanol y hasta se consigue cristalizarlo (2); el precipitado va acompañado de abundantes láminas incoloras, cuya constitución debe ser idéntica a la de las que se producen con trioximetileno; también me ocupo actualmente en el estudio de ese compuesto, muy alterable al aire.

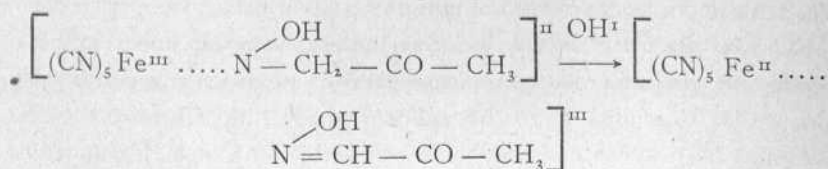
Cambi (3) ha estudiado recientemente el asunto para el caso especial de la propanona y emite las dos hipótesis siguientes: 1.^a el Fe^{III} del nitroprusiato pasa a Fe^{II} en medio alcalino, a la vez que el grupo

(1) *Liebig's Annalen.*, cclxvii.-3721 (1892).—*Zeit. f. anal. Chem.*; xxxvi-369 (1897).—*Bull.*, xvii-381 (1897).

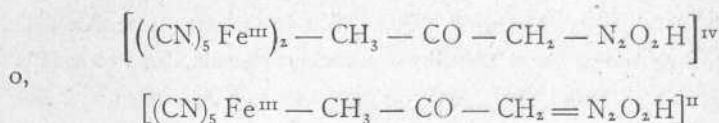
(2) Giral y Caballero: *Anales. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, vii, 329.

(3) *Atti. Lincei.*, xxii (1), 376 (1913).

NO del primero funciona en la forma tautómera isonitrosada (óxima) y origina el cuerpo $(\text{CN})_5 \text{Fe} \dots \text{N}(\text{OH}) - \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$



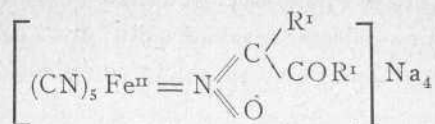
por la pérdida de dos valencias del N que son empleadas en la oxidación del Fe. 2.^a El color es producido porque el grupo NO reacciona como tal dando isonitramina $\geq \text{C} - (\text{NO})_2\text{H}$ con variación de valencia en el Fe:



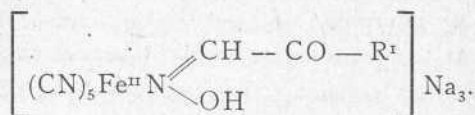
Vienen en apoyo de las hipótesis* de Cambi varios importantes hechos: Cuando los álcalis reaccionan con los nitroprusiatos normales producen los llamados cuaternarios, los cuales no dan ya color con las acetonas, lo cual obliga a considerar que tal color se origina en medio alcalino antes de que tenga lugar la formación de la sal cuaternaria. Las cetonas que producen esta reacción coloreada son las que poseen el grupo $-\text{CH}_2 - \text{CO} -$ porque ellas son capaces de producir isonitrosos derivados cuando reaccionan con ácido nítrico o nitritos de alquilo; la β cetona o pentanodiona 2 $-\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ es la que produce el máximo* de coloración porque el H del eslabón central es lábil y fácil a producir con NO_2H los grupos de isonitroso derivado o de isonitramina. La materia colorante producida desaparece a 35° , es muy alterable, soluble en rojo en agua; con $\text{I} + \text{KOH}$ da iodoformo, pero no separa I del IK; se transforma finalmente en acuoferropentacianuro $\text{Na}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{H}_2\text{O}]$ e isonitrosoacetona, la cual ha podido ser aislada por Cambi en los productos de descomposición de la materia colorante. Las sales ferrosas de ciertas dioximas obtenidas por Tschugaeff son intensamente coloreadas en rojo violeta. Los indoles y el nitrometano dan también reacciones coloreadas con las acetonas, porque producen isonitrosos derivados. Todos estos hechos vienen en apoyo de la hipótesis de que la materia colorante ori-

ginada al reaccionar las acetonas con los nitroprusiatos es producida por un ion, complejo que contiene $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5$ y el cuerpo resultante de condensarse el NO con la acetona.

El mismo autor (1), haciendo reaccionar el nitroprusiato sódico con acetonas en presencia de alcoholato sódico, obtiene cuerpos del tipo



los cuales se desdoblán por hidrólisis en nitroprusiato de Hoffmann y isonitrosoacetona. En medio ácido se originan los del tipo

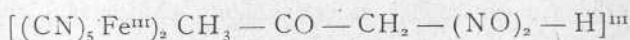


Con la acetofenona el cuerpo de la primera clase es un polvo rojo vivo soluble en violeta en agua; pasa al tipo segundo, azul, en medio ácido.

No tengo conocimiento de otros estudios acerca de la constitución de estas materias colorantes; el resultado de mis investigaciones no coincide con los de Cambi, pero considero prematuro el consignarlos aquí.

Hidroxilamina.—El clorhidrato de esta base, cuando actúa sobre el nitroprusiato sódico a 0° en presencia de carbonato alcalino, produce ferropentacianuro.

2.^a El color es producido por el ion coloreado



o por el



El mismo autor (2), haciendo reaccionar el nitroprusiato disuelto en metanol con acetofenona y alcoholato sódico, ha logrado obtener el cuerpo $[(\text{CN})_5 \text{Fe}, \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}] \text{Na}_4\text{H}_2\text{O}$, polvo rojo vivo, delicuescente,

(1) *Atti. Lincei*, xxiii (1), 812 (1914).

(2) *Atti. Lincei*, xxiii (1), 812 (1914).

soluble en violeta en agua; por adición de ácido a la solución alcohólica se obtiene la sal ácida $[(CN)_5Fe, C_8H_{11}O_2N]Na_3$ violeta y soluble en azul, en agua. La acetilacetona da, análogamente, un precipitado rojo obscuro, soluble en rojo, en agua.

No tengo conocimiento de ningún otro estudio acerca de la constitución de dicha materia colorante. Continúo mis investigaciones sobre ella y me permito afirmar resultados distintos a los de Cambi; creo que sencillamente se trata de un producto de reducción del nitroprusiato.

Hidroxilamina.—El clorhidrato de esta base, cuando actúa sobre el nitroprusiato sódico a 0° en presencia de carbonato alcalino, produce ferropentacianuro $(CN)_5Fe(H_2O)Na_3$, amarillo claro, muy soluble en agua y muy alterable (1).

La acción a la temperatura ordinaria o superior me ha ocupado muy particularmente y consigno escuetamente los principales resultados obtenidos, reservando para una publicación independiente el estudio detallado del asunto. Todos los pentacianuros de hierro producen con la hidroxilamina, en medio alcalino, una coloración amarillenta que pasa a roja viva si se calienta un poco. El nitroprusiato sódico se acomoda a esta reacción general. Para conseguir el máximo de sensibilidad opero del modo siguiente: a la disolución del nitroprusiato se agrega hidrato sódico hasta coloración francamente amarilla; se añaden, entonces, unos cristales de clorhidrato de hidroxilamina y se calienta el conjunto con el calor de la mano (o a b. m., sin pasar de 50°); se observa viva efervescencia y el líquido va progresivamente tomando color rojo, hasta llegar a rojo sangre intenso, adherente al vidrio, con un aspecto idéntico al que producen las acetonas en análogas condiciones; cuando se llega a este punto es conveniente enfriar rápidamente el conjunto para que el proceso químico no pase a otra reacción con destrucción de dicho color.

Si se opera con disoluciones concentradas se puede llegar a cristalizar el producto en agujas rojas clinorrómbicas; también se logra precipitarlo como un polvo rojo carmín intenso, por adición de etanol o de acetona; el cloroformo, el benceno y el éter no lo precipitan; el metanol lo pasa a amarillo vivo, y los alcoholes superiores al etílico no

(1) Hoffmann: *Liebig's Annalen.*, cccxii, 18 (1900).

ejercen ninguna acción aparente. La evaporación del líquido rojo sangre, aun en el vacío, le altera con paso a amarillo. Si se sustituye el hidrato sódico por el amónico la coloración no pasa de amarilla, y si es por el cálcico, magnésico o bórico, o por los carbonatos alcalinos (incluso el lítico), el color no se produce y la reacción va más allá; lo mismo sucede si hay exceso de hidrato sódico o si se calienta mucho; entonces se producen una serie de coloraciones y precipitados verdosos, azules, y, finalmente, queda líquido incoloro y precipitado rojo de óxido férrico análogo al que produce el trioximetileno.

Las agujas rojas, obtenidas por cristalización del líquido rojo sangre, son solubles en anaranjado en agua; la disolución da color rojo con los sulfuros alcalinos, azul intenso con $\text{Cl}_3 \text{Fe}$, amarillo por potasa en frío, precipitado blanco coposo insoluble en NH_3 con $\text{NO}_3 \text{Ag}$, y no produce coloración azul con la difenilamina sulfúrica. Creo que dicha coloración roja sangre es producida por el mismo o análogo cuerpo que se origina en la reacción idéntica de los aldehidos y cetonas; a demostrar este aserto encamino mis esfuerzos.

El *cupferrón* de *Baudisch* (nitrosopenilhidroxilaminato amónico $\text{NO} - \text{C}_6 \text{H}_5 - \text{NOH}, \text{NH}_3$) en medio alcalinizado por Na OH no da la coloración roja viva y solamente a ebullición produce la fase final que da la hidroxilamina, o sea un precipitado pardo rojo con abundantes laminillas brillantes incoloras. Atribuyo la coloración roja al grupo NO o al ciclo. En medio acético caliente no hay más que un débil enturbiamiento rojizo.

Aminas.—Actuando sobre el nitroprusiato sódico en presencia de NaOH y de la acetona, se produce una coloración: roja en el caso de las aminas primarias, y azul si son secundarias; las terciarias no reaccionan. Las secundarias dan la misma coloración azul si se sustituye la acetona por el etanol, y las primarias producen color violeta si se cambia la propanona por ácido pícrico (I). Teniendo en cuenta que las anteriores coloraciones requieren el concurso del grupo CO (propanona, etanol, ácido picrico) y de una base (amina), es casi seguro que sean originadas por los mismos cuerpos que se producen en las reacciones que dan las cetonas y aldehidos con el nitroprusiato sódico

(1) Rimini: *Gazz. Chim. ital.* xxx (I), 279 (1900). Simon C. R.: cxxxvi, 1.105 (1897). Lewin: *Berich. d. Deuts.* xxxii, 33-88 (1899).

en medio alcalino. *Hoffmann* (1) ha obtenido el amoniprusiato ya citado haciendo actuar varias aminas (etil, dietilamina) sobre el nitroprusiato sódico.

Hidracinas.—En medio alcalinizado por NaOH, actúan sobre el nitroprusiato, produciendo una coloración violeta azulada (Denigés). Puedo asegurar que la producción de este color es bastante insegura. He aquí unos casos que he ensayado, y que lo prueban.

El sulfato de hidracina actúa sobre el nitroprusiato sódico alcalinizado por NaOH, dando en frío coloración anaranjada y viva efervescencia; calentando con mucha suavidad se producen colores y precipitados que son sucesivamente rojos de sangre, violáceos y rojo oscuros; por ebullición prolongada se decolora el conjunto desprendiendo amoníaco y queda, finalmente, un precipitado amarillo claro en líquido rojizo. En sus primeras fases la reacción es muy análoga a la que dan la hidroxilamina y las mismas cetonas, y es muy probable que la coloración sea producida por el mismo cuerpo en todos los casos. En medio acético no hay reacción visible, ni aun a ebullición.

La fenilhidracina pura, con nitroprusiato e hidrato sódicos, da a la ebullición el precipitado pardo rojo mezclado de laminillas incolóras que forman espejo en el tubo de ensayo; reacción varias veces citada (trioximetileno, hidroxilamina, etc). En medio acético el precipitado es más obscuro.

El clorhidrato de fenilhidracina en medio alcalino produce una serie de fenómenos análoga a la que da el sulfato de hidracina; pero por ebullición prolongada no se llega más que al precipitado rojo pardo con laminillas brillantes interpuestas. En medio acético se produce, a ebullición prolongada, precipitado pardo obscuro.

Nótese la analogía de acción de las hidracinas con la hidroxilamina y otros cuerpos. Un estudio más detallado se impone y entra en mis propósitos. Se hace preciso explicar las reacciones descritas relacionándolas con los grupos NO y de nitrilo (quizá de carbilamina) del nitroprusiato sódico.

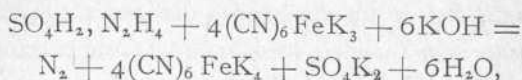
Es de advertir que la hidracina y la hidroxilamina producen una acción muy distinta de la descrita cuando actúan sobre cuerpos tan próximos al nitroprusiato como son los ferro y ferricianuros. El clor-

(1) *Zeit. f. anorg. Chem.*; x, 267.

hidrato de hidroxilamina produce con ellos a ebullición: cloruro amónico, nitroprusiato, ácido cianhídrico, nitrógeno y un polvo cristalino azul violeta que es de ferrocianuro amoníaco férrico



Si actúa en medio alcalino sobre el ferricianuro produce además amoníaco y óxido nitroso (2). La hidracina sobre dicho ferricianuro en medio alcalino da la reacción siguiente:

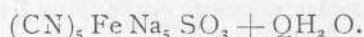


que sirve para cuantitativa midiendo el nitrógeno desprendido.

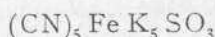
Una reacción saturada de urea reacciona en medio sulfúrico desprendiendo mínima cantidad de burbujas. Tampoco da efervescencia con la tiourea en medio acético o sulfúrico.

El indol produce con el nitroprusiato una intensa coloración violeta, ignorándose el cuerpo al cual sea debida.

Sulfitos.—Una solución alcalina del sódico, actuando sobre el nitroprusiato, produce sulfonitroprusiato de fórmula



La fijación de los elementos de un sulfito en la molécula de un pentacianuro parece general. *Cambi* (3) ha obtenido el cuerpo



haciendo actuar el $\text{SO}_3 \text{K}_2$ en exceso y en medio alcalino sobre el ferricianuro $(\text{CN})_5 \text{Fe} (\text{H}_2 \text{O}) \text{K}_2$; éste se reduce primero a compuesto ferroso $(\text{CN})_5 \text{Fe} (\text{H}_2 \text{O}) \text{K}_3$, el cual fija una molécula de sulfito, perdiendo una de agua.

El interés analítico de la acción de los sulfitos está en la llamada reacción de *Baedecker* (4); dichos cuerpos producen, con una disolución diluida de nitroprusiato sódico, una débil coloración rosada; añadien-

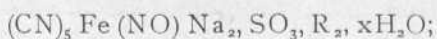
(1) Hoffmann y Arnoldi: *Ber. d. Deut.-xxxix*, 2.204 (1906).

(2) Ray y Sen: *Zeit. f. anorg. Chem.* LXXVI, 380 (1912).

(3) *Loc. cit.*

(4) *Annal. Chem. Pharm.* cxvii (9) (1861).

do mucho sulfato de cinc pasa el color a rojo, el cual se intensifica si se añade una gota del reactivo ferrócianuro potásico. El cuerpo de color rojo tiene, según *Fages*, la fórmula



y como el compuesto resultante de restarle al grupo NO es el producto obtenido por *Hoffmann* y *Cambi*, que es amarillo, resultará que la tinta roja está vinculada en el grupo NO del nitroprusiato. Yo creo que la interpretación de los fenómenos debe ser muy otra, pero no me considero en la actualidad lo suficientemente documentado para emitir mi modesto parecer, que reservo para más adelante.

Mercaptanes (Thioles).—El etanotiol (etilmercaptan) $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{SH}$ produce, con las disoluciones acuosas de nitroprusiato sódico, una coloración roja grosella; en medio metílico no hay coloración alguna. Si se alcaliniza el nitroprusiato con NaOH , la coloración producida con el mercaptan es roja purpúrea intensísima, lo mismo en medio acuoso que metílico, sin que llegue a precipitar ningún compuesto. Por el calor desaparece fácilmente, para pasar a un precipitado pardo rojizo. En líquidos acidulados con acético no se produce la coloración.

El cuerpo que produce el color rojo púrpura debe ser, a mi juicio, el mismo que se origina si se sustituye el mercaptan por un sulfuro alcalino; muy probablemente, azufre coloide, según ya he demostrado. Abonan en favor de este supuesto la gran analogía existente entre los sulfuros alcalinos y los mercaptanes, así como la que se manifiesta entre los colores que ambas clases de cuerpos originan con el nitroprusiato sódico; me ocupo actualmente de este problema interesante y puedo anticipar que los sulfuros de alcohol producen también la reacción, aunque con menos intensidad que los mercaptanes; los disulfuros (p.e: $\text{C}_2 \text{H}_5\text{—S—S—C}_2 \text{H}_5$) también la producen y a ellos es atribuible la misma coloración que origina la cistina. Probablemente se tratará de una reacción general del llamado azufre neutro.

La reacción anterior me ha servido para investigar impurezas en el sulfuro de carbono comercial; la mayor parte de las muestras ensayadas producen coloración roja, más o menos intensa, cuando se agitan con una disolución acuosa muy diluída y casi incolora de nitroprusiato sódico alcalinizada por algunas gotas de NaOH reactivo.

Creatinina.—La disolución acuosa de este cuerpo adicionada de

otra diluída de nitroprusiato sódico alcalinizada con Na OH, produce una coloración roja rubí, que pasa con el tiempo a amarilla (*Weyl*); añadiendo un exceso de ácido acético la coloración pasa a verde y luego azul, con depósito de azul de Prusia (*Salkowsky*).

Es lógico relacionar esta acción a la de otros cuerpos reductores; la creatinina lo es en muy alto grado. Así se ve que reduce el líquido de *Fehling* y que produce color rojo con ácido pícrico alcalinizado (*Jaffé*); esta última reacción la producen otros muchos reductores (sulfatos, acetonas, aldehidos, NH_2OH , etc.), y es lógico suponer que la del nitroprusiato, que es también común a todos esos cuerpos, sea debida a un producto de reducción de esa sal originada por los CO o NH de la creatinina.

La *estrofantina K* (del *Strophanium Kombé*), produce con el nitroprusiato sódico alcalinizado, una coloración roja. Es lógico suponer que este glucósido se hidroliza por el álcali y se desdobra en sus componentes (estrofantidina, alcohol metílico, manosa y ramnosa), de los cuales la estrofantidina $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{O}_{19}$ sea la determinante de la coloración dicha, habida cuenta de su gran poder reductor.

Orina.—Si se añade a 10,20 c. c. de orina una gota de disolución de nitroprusiato sódico al 4 por 100 y 5 a 10 c. c. de disolución de Na OH al 5 por 100, se produce una coloración violeta que pasa al rojo púrpura y en seguida al pardo rojizo y amarillo (1); añadiendo ácido acético, la coloración violeta pasa a azul y rápidamente a amarilla. Esta reacción se distingue, según su autor, de la de *Weyl* (antes descrita para la creatinina), en que es mucho más rápida y sensible; no cabe tampoco atribuirla al metilmercaptan, indol, acetona, etc. Debo añadir a las observaciones de *Arnold* que también el p. cresol (que existe en casi todas las orinas) produce con el nitroprusiato alcalinizado una coloración roja que por el ácido acético palidece sin desaparecer.

Hipobromito sódico.—He utilizado la disolución de *Ivon*, tan conocida por su empleo en análisis de orina. Este reactivo produce en frío bastante efervescencia y coloración roja intensa; calentando débilmente la efervescencia aumenta mucho y se produce precipitado rojo mezclado con laminillas incoloras brillantes; a ebullición, el precipitado se

(1) Arnold.—*Zeit. phys. Chem.*, XLIX, 399 (1906).

hace más claro y el líquido se decolora. La acción es muy análoga a la ya estudiada en otros cuerpos (hidroxilamina, trioximetileno, etc). Los ferro y ferricianuros producen en análogas condiciones un precipitado de hidrato férrico.

* * *

Reactivos del grupo NO.—Existe un conjunto de reactivos que indudablemente actúan sobre el grupo NO existente en el nitroprusiato sódico. Interesa señalarlos, advirtiendo que la mayoría de los consignados han sido indicados la primera vez por mí. Yo los he ensayado buscando reactivos diferenciales de ese grupo NO y del NO₂ existente en los nitroprusiatos cuaternarios (1), así como para establecer caracteres analíticos distintos entre nitroprusiatos y ferricianuros.

La disolución sulfúrica de difenilamina produce una coloración azul intensa, muy sensible si se opera por reacción inversa (nitroprusiato sobre reactivo). Este reactivo general de cuerpos oxidantes (cloratos, cromatos, nitratos, etc.), produce con éstos, difenilbencidina, la cual pasa a un colorante azul de tipo haloquinonamonio (2).



En el caso del nitroprusiato es muy posible que la coloración sea debida al paso de la difenilamina a tetrafenilhidracina y a la reacción que esta hidracina produce con el exceso de nitroprusiato, como ya hemos visto; sin embargo, el exceso de ácido debe impedir el que se forme el mismo cuerpo.

La disolución sulfúrica de difenilenoimina (carbazol) produce coloración verde azulada. Una muestra de nitroprusiato sódico *Kahlbaum* purísimo dió coloración francamente verde, sin viso azulado.

La brucina sulfúrica produce coloración roja carmín algo fugaz. La disolución sulfúrica de añil no es decolorada ni a ebullición.

El reactivo *Piccini* y *Desbassyns de Richemond* (SO₄ H₂ + SO₄ Fe) no produce reacción en frío, sin duda porque en esas condiciones no se separa el grupo NO para formar la sal férrica del ácido NO (SO₃ A)₂ (coloración rosa) o para unirse con la ferrosa (coloración parda).

El reactivo *Grandval Lajoux* (SO₄ H₂ + C₆ H₅ OH) produce co-

(1) *Anales Soc. Esp. Fis. y Quím.*, XIII, pág. 36.

(2) *Kehrmann y St. Micewicz. Ber. d. Deut.*, XLV., 2641.

lor rojo intenso, que pasa por dilución a violáceo y a verde (mezcla de amarillo y violeta), al añadir amoníaco. El nitroprusiato *Kahlbaum* da, sucesivamente, rojizo, incoloro y amarillento. El ferricianuro potásico no reacciona visiblemente.

El reactivo *Griess* (m. fenilenodiamina) da coloración amarilla, pero no roja, que es la típica de nitritos.

La resorcina sulfúrica (*Denigés*) da coloración roja, que pasa en seguida a violeta intenso. Con la muestra *Kahlbaum* el color es más rojo, y con el ferricianuro no hay apenas coloración. Reacción de nitritos (los cloratos dan verde).

El ferricianuro férrico (*Löwenthal*) no reacciona en frío.

El permanganato potásico, en medio acidulado por sulfúrico, no se reduce ni aun en caliente, ni agregando sulfato manganeso; la muestra *Kahlbaum* da decoloración, y a veces precipitado de bióxido de manganeso.

Con el ioduro potásico en medio acidulado con acético, separa mínimas cantidades de iodo, perceptibles con sulfuro de carbono.

El reactivo de *Nessler* da precipitado amarillo rojizo en frío, con el nitroprusiato de *Merck*, pero no con el de *Kahlbaum*.

* * *

Interesa en este punto consignar algunas palabras acerca de la constitución del nitroprusiato sódico; asunto muy discutido y no resuelto aún de modo definitivo (1). Fuera de toda duda está su fórmula empírica $(\text{CN})_5\text{Fe}(\text{NO})\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ (2), y por lo tanto son hechos adquiridos: La existencia de cinco átomos de nitrógeno unidos a otros cinco de carbono, la de un átomo de hierro, la de dos de sodio, la de un grupo NO y la de dos moléculas de agua.

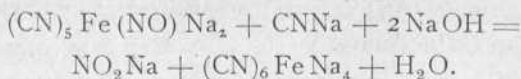
La existencia del grupo NO ha sido combatida por *Hadow* y *Weith* (3) que admiten en su lugar la del NO_2 , fundándose en que el nitroprusiato sódico reacciona con el ácido cianhídrico en presencia

(1) Behal y Valeur: *Traité de Chimie Organique*, 3.^a ed., tomo 1, pág. 395 (año 1909).

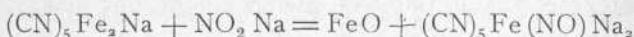
(2) Pavel admite la fórmula doble; esta consideración no altera nuestro razonamiento.

(3) *Ann. Chim. Phys* (4), XVI, 1456.

de Na OH, dando nitrito y ferricianuro sódicos. *Stadeler* (1) ha probado que es ferrocianuro lo que se forma con arreglo a la ecuación:



Corroborar esta última opinión el hecho de poderse obtener nitroprusiato, tratando por nitrito el precipitado anaranjado $(\text{CN})_5 \text{Fe}_2 \text{Na}_2$ que se forma cuando se agrega CNa a una sal ferrosa:



el óxido ferroso se oxida por el exceso de nitrito y de nitroprusiato, pasando a férrico y desprendiéndose amoníaco.

Añadido a estas razones todas las experiencias que demuestran la existencia del grupo NO y que van anteriormente consignadas. Tienen ellas su valor positivo habida cuenta de que han sido practicadas comparativamente con los nitroprusiatos cuaternarios, que ciertamente poseen dicho grupo NO_2 .

Al tratar, en el comienzo de este trabajo, de la acción de los álcalis sobre el nitroprusiato sódico, van también ampliamente reseñadas las razones en que se apoya *Pavel* para admitir la fórmula doble para dicho cuerpo.

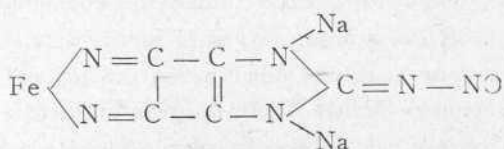
La cuestión que suscita más controversia en la actualidad es la de la valencia con que funciona el hierro en los nitroprusiatos; o lo que es lo mismo, si estos cuerpos derivan del ferro o del ferricianuro. En favor de la existencia del Fe^{II} están, a mi juicio, los siguientes hechos:

En el ataque del nitroprusiato sódico por el ácido sulfúrico concentrado, se forma siempre sulfato ferroso; si algo de férrico se encuentra también, es debido a la acción oxidante de la nitrosa formada sobre la sal ferrosa (como se ha visto ya) o a la del mismo ácido sulfúrico excedente. Si se tratase de un derivado de ferricianuro, la acción del ácido sulfúrico concentrado no produciría nunca un compuesto ferroso. Téngase en cuenta que el desprendimiento de gas sulfuroso, que acompaña a la reacción y que pudiera hacer pasar la sal primitivamente férrica a ferrosa, no tiene lugar si el ataque se conduce con precaución.

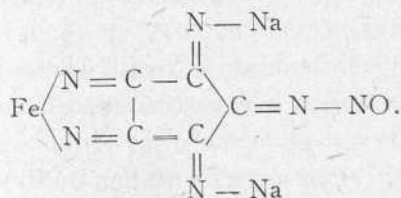
(1) *Ann. Chim. Pharm.*, CLI, I (1869).

El nitroprusiato sódico no separa iodo del ioduro potásico acidulado, hecho incomprendible si se tratase de un ferricianuro modificado. Existe un cuerpo de constitución muy parecida a la del nitroprusiato, que es el perferricianuro $(\text{CN})_5 \text{Fe} (\text{H}_2\text{O}) \text{Na}_2$; este cuerpo ya reduce el ioduro potásico acidulado, y por eso se admite que posee Fe^{III} . El nitroprusiato cuaternario $(\text{CN})_5 \text{Fe} (\text{NO})_2 \text{Na}_4$ ejerce la misma acción y decolora el permanganato, pero esto puede ser atribuido a la existencia del grupo NO_2 .

El nitroprusiato sódico no reduce el permanganato, y por eso algunos químicos explican, con la existencia de Fe^{III} , sus acciones oxidantes. Así *Cambi* (1) supone que el ion $[\text{Fe}^{\text{III}} (\text{CN})_5 \text{NO}]^{\text{II}}$ pasa a ion $[\text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_5 \text{H}_2\text{O}]^{\text{III}}$ por la acción de la hidroxilamina a 0° . *Manchot*, *Merry* y *Woringer* (2) admiten que el amoniprusiato $(\text{CN})_5 \text{Fe} \text{Na}_3 \text{NH}_3$ absorbe NO para pasar a nitroferrocianuro $\text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_5 \text{Na}_3 \text{NO}$, el cual por oxidación pasa a nitroferrocianuro (el verdadero nitroprusiato) $\text{Fe}^{\text{III}} (\text{CN})_5 \text{Na}_2 \text{NO}$. Estos casos no pueden explicarse ni con la hipótesis del hierro divalente, ni con la del trivalente; basta para cerciorarnos que representemos gráficamente la constitución del nitroprusiato sódico. Según *Etard*, esto se consigue mediante el esquema



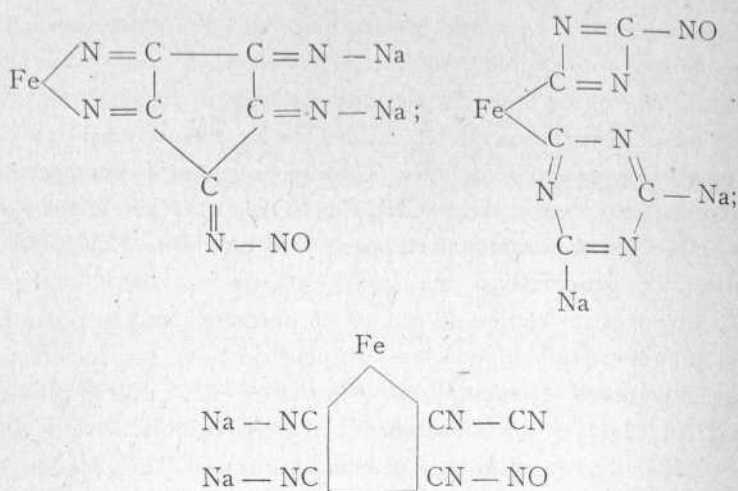
o más propiamente



Si se admite una constitución análoga al ferrocianuro, se pueden aprovechar los esquemas de *Friedel*, triacínico y de *Taruggi*, cambiándolos así:

(1) Loc. cit.

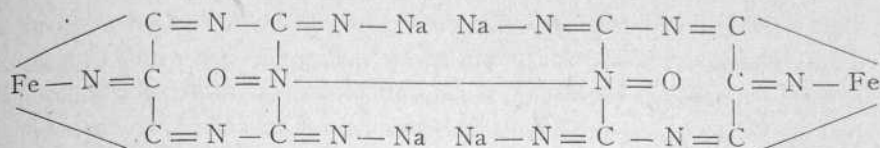
(2) Loc. cit.



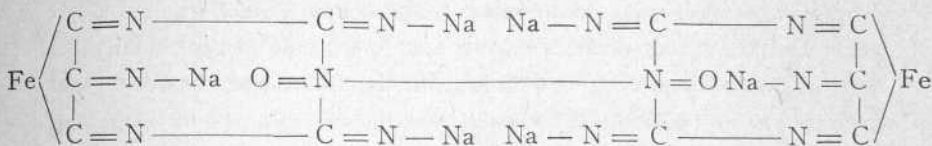
Con ninguno de esos esquemas puede representarse la constitución de un cuerpo de fórmula $(\text{CN})_5 \text{Fe}^{\text{II}} \text{NO Na}_3$, ni la del ion $[\text{Fe}^{\text{III}} (\text{CN})_5 \text{NO}]^{\text{II}}$; es preciso, para ello, hacer entrar a todos estos cianuros en la teoría general de sales complejas de Werner, siguiendo las indicaciones de Miolatti (1), el cual deriva el nitroprusiato sódico de la serie del cianuro férrico (Fe^{III}), cuyo número de coordinación es 6, por adición de la molécula saturada NO a la incompleta $(\text{CN})_5 \text{Fe}^{\text{III}} \text{Na}_2$; y al *nitroprusiato* por la misma adición a la molécula $(\text{CN})_5 \text{Fe}^{\text{II}} \text{Na}_3$ de la serie del cianuro ferroso (Fe^{II}). La gran autoridad de dicho químico en todo cuanto se refiere al estudio de los nitroprusiatos y derivados, ha hecho que sus sucesores continúen con las mismas ideas.

Pero independientemente de la teoría werneriana puede idearse una agrupación de átomos que, satisfaciendo la recíproca saturación de sus valencias, dé cumplimiento a las fórmulas dichas. Esto lo ha conseguido *Denigés* (2) en un recentísimo trabajo teniendo sus fórmulas, como las de *Taruggi*, la ventaja de representar al hierro no ionizable en un estado de saturación de valencias distinto al de los demás metales. *Denigés* asigna al nitroprusiato sódico la siguiente fórmula:

(1) *Revue de Chim. pure et appliquée*, 1899, pág. 103 y 545; 1900 pág. 98.
 (2) *Bull. Soc. Chim. Fran.* (4.^a), XIX, pág. 79. (Marzo 1916.)



para cuya confirmación sería preciso determinar si el peso molecular de la substancia corresponde a esa fórmula doble. El *nitroprusito* queda representado por esta ótra:



con la misma salvedad que el anterior de su valencia impar. Basta con tener en cuenta que los esquemas representativos poseen varios dobles enlaces. En el caso de un número impar de radicales de valencia impar será imprescindible admitir el paso de Fe^{II} a Fe^{III} porque los demás elementos de la molécula (C, N y O) no cambian su valencia o si lo hacen es en dos grados (N^{III} a N^V , O^{II} a O^{IV}) y no en uno como el Fe.

Dichos esquemas representan, además, los grupos CN que existen en su molécula. Estos grupos se isomerizan, sin duda alguna, para pasar a $N \equiv C$ de carbilaminas, lo cual no altera el esquema, pues basta con cambiar la posición recíproca de los átomos de C y de N. Que esta isomerización es admisible lo prueba el que para el ferricianuro β o verde $(CN)_6 Fe K_3, H_2 O$ se admite (1). Apoyan este aserto el que el nitroprusiato sódico da la reacción de las carbilaminas de *Hoffmann* y es muy posible que en esa isomerización, junto con la del grupo NO (para pasar a *iso*), esté la clave de muchas de las reacciones que hemos señalado.

Algunos métodos de análisis del nitroprusiato sódico

De muchas de las propiedades analíticas antes reseñadas, se pueden obtener buenos resultados aplicables a las determinaciones cuan-

(1) *Bellini y Salvatini. Atti. Lincei., xx (1), 176 (1911).*



titativas. Yo he aprovechado varias de ellas para el análisis del nitroprusiato sódico y de otros pentacianuros que obtuve en mis investigaciones. He aquí la descripción sucinta de los procedimientos empleados, junto con el comentario de otros ya conocidos.

La determinación, que pudiera llamarse integral, del anion nitroprúsico precipitándole por algún cation, es de resultados muy deficientes. Las disoluciones metálicas que mejor convienen son: nitrato de plata, cloruro de cinc, nitrato de cadmio (el cloruro no precipita) y sulfato de cobre. Los precipitados metálicos obtenidos pueden recogerse en filtro tarado y desecarlos a 100° , pero este medio es muy inexacto, como es sabido; la eliminación del filtro, por disolución del precipitado, es aplicable a todos los anteriores (solubles en amoníaco diluido y cianuro potásico); pero la evaporación del líquido resultante descompone el nitroprusiato obtenido, quedando productos de descomposición compleja y no constante. La calcinación no es aplicable por idéntica razón: quedan mezclas de óxidos de hierro y del radical metálico, unidos a restos de cianógeno inalterables, así como a cianatos y carburos. La transformación de los precipitados dichos en sales de composición constante por ataque con reactivos diversos (ácidos fuertes, agua regia, bromo etc.) es de resultados seguros, pero el método es largo y conviene más efectuar la descomposición directa del nitroprusiato sódico por dichos agentes.

Los métodos por vía seca son de resultados exactos; las determinaciones de carbono y de nitrógeno se efectúan por los procedimientos bien conocidos del análisis elemental orgánico y sobre ello no he de insistir. El método *Kyeldahl*, sin embargo, no es recomendable; se obtienen siempre números bajos, debido a la incompleta reducción del grupo NO, aunque se utilicen las modificaciones de *Asboth*, *Yodlbauer* etcétera. No disponiendo de material para efectuar esta clase de análisis, hube de idear otros métodos cuya exactitud es por lo menos igual a la del de las combustiones orgánicas. En ellos se desintegra la molécula en sus principales componentes y a ellos he de referirme por lo tanto.

HIERRO.—I.º *Por el ácido sulfúrico concentrado.*—El nitroprusiato en polvo se ataca por ácido sulfúrico concentrado en exceso y hasta ebullición, de modo que se perciban abundantes vapores sulfurosos; se diluye el conjunto después de frío y se oxida por adición de NO_3H

o agua de bromo calentando hasta ebullición incipiente; el líquido amarillo resultante se precipita por amoníaco y el precipitado de hidrato férrico se lava, deseca, calcina y pesa con las precauciones conocidas. La acción del ácido sulfúrico queda descrita en otro lugar y determina la formación de sulfatos amónico, sódico y ferroso; el ataque debe hacerse en matraz Erlenmeyer obturado con un pequeño embudo (para evitar pérdidas por efervescencia) y debe continuarse hasta obtener un residuo blanco, lo cual precisa elevar la temperatura hasta la ebullición del ácido. Esto provoca la oxidación de parte del sulfato ferroso, que pasa a férrico desprendiendo gas sulfuroso y, en algunos casos, precipitando azufre; para oxidar éste y el resto del sulfato ferroso se agrega NO_3H o Br y se calienta. Es conveniente operar por doble precipitación del hidrato férrico y buscar, determinar y descontar sílice (del amoníaco, vasijas, etc.) en el óxido férrico calcinado.

0,2 gramos de nitroprusiato sódico con 3 c. c. de ácido sulfúrico dieron 0,0522 gramos de Fe_2O_3 o sea 26,1 por 100 lo que equivale a 18,27 por 100 de Fe. He aquí otros números:

	Calculado.	I	II	III
Hierro	18,75 %	18,27 %	18,84 %	18,68 %

Este sencillo procedimiento —que yo seguí, fundándome en la analogía de acción química entre el nitroprusiato y los ferro y ferricianuros frente al ácido sulfúrico— me ha dado siempre muy buenos resultados.

2.º *Por el agua regia.*—Se ataca el polvo de nitroprusiato por agua regia evaporando el conjunto a seco y agitando; el residuo se trata por nueva cantidad de agua regia y se vuelve a evaporar; se repite una tercera vez la operación y el residuo se digiere en ClH ; queda todo disuelto en líquido amarillo, el cual se precipita con NH_3 , y se continúa como en el apartado anterior. El ataque por agua regia se hace con dificultad y la molécula no cede todo su hierro sino después de repetidas operaciones. Un procedimiento más rápido, pero algo menos seguro, consiste en calcinar moderadamente el nitroprusiato y atacar el residuo por agua regia, en cuyo caso la disolución es fácil.

0,2 gramos de nitroprusiato sódico con 2 c. c. de ClH y 6 c. c. de

NO_3H (tres veces); se obtuvieron 0,0512 de Fe_2O_3 , o sea 25,6 por 100 lo cual equivale a 17,92 por 100 de Fe. Otros números:

	Calculado.	I	II	III
Hierro	18,75 %	17,92 %	18,00 %	17,02 %

El método da resultados bajos, pero es conveniente para determinar potasio en la misma muestra, como es el caso para el nitroprusiato potásico y para otros derivados que he obtenido (nitroprusiato cuaternario, color potásico con los sulfuros, etc.). *Fannasch* (I) recomienda este procedimiento para análisis de ferro y ferricianuros; utiliza volúmenes iguales de ClH y NO_3H fumante y calienta a reflujo, terminando por una sola evaporación a seco.

3.º *Por hipobromito sódico*.—30 c. c. de una disolución de nitroprusiato sódico al 0,5 por 100 se mezclaron con un volumen igual de solución de hipobromito sódico ($\text{Br}=5$ c. c.; $\text{Na OH}=15$ gramos; agua = 135 gramos), y el conjunto se calentó a ebullición prolongada; se filtró el precipitado rojo, se lavó, desecó y calcinó; se obtuvieron 0,0390 gramos de Fe_2O_3 , o sea 26 por 100, lo cual equivale a 18,20 por 100 de Fe. El precipitado va mezclado con laminillas incoloras, que no perjudican. El procedimiento me fué sugerido por la acción análoga que ejerce el hipobromito sobre los ferro y ferricianuros (2). Es rápido y cómodo, pero algo menos exacto que el del ácido sulfúrico, y, además, no permite determinar el sodio en el filtrado del hierro.

4.º *Por trioximètileno*.—Se disuelve el nitroprusiato en agua, se alcaliniza la disolución con Na OH y se le agrega un peso igual de trioximètileno; se calienta a ebullición y se sostiene ésta unos 15' hasta conseguir precipitado rojo ladrillo denso en líquido incoloro; el precipitado se filtra y se lava muy fácilmente: se deseca, calcina y pesa. Va también unido a laminillas incoloras que no perjudican.

0,2 gramos de nitroprusiato dieron 0,0528 gramos de Fe_2O_3 , o sea 26,40 por 100, lo cual equivale a 18,48 por 100 de Fe (18,75 calculado).

El método es rápido y bueno; tiene la ventaja de que el precipitado se deposita y lava muy bien: el residuo de la calcinación resulta esponjoso y suelto.

(1) *Prakt. leif. d. Gewichtsanalyse* 2.^a, ed. (1904), 434.

(2) Denigés: *Précis de Chimie Analytique*, 3.^a ed. (1907), pág. 199.

La hidroxilamina y otros reductores son igualmente aplicables en lugar del trioximetileno.

SODIO.—Este elemento se determina cuantitativamente en los líquidos filtrados de separar el hidrato férrico. Los mejores métodos de ataque del nitroprusiato, a estos efectos, son el 1.^o y el 2.^o de los descritos anteriormente. Por el 1.^o quedan en el filtrado sulfatos amónico y sódico: se evapora a sequedad en b. m.; se pasa el residuo a crisol de platino, se calcina para desalojar las sales amónicas, se trata el nuevo resto por un poco de agua y se filtra, recogiendo el líquido en crisol de platino tarado; se evapora y calcina el nuevo residuo, se añade un cristal de carbonato amónico y calcina nuevamente, terminando por pesar sulfato sódico neutro.

0,2 gramos de nitroprusiato, tratados de este modo, dieron 0,0928 gramos de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ o sea 46,4 por 100, lo cual equivale a 15,03 por 100 de Na. Otras determinaciones:

	Calculado.	I	II	III
Sodio	15,44 %	15,03 /o	16,00 /o	15,90 %

El método es de buenos resultados, pero ya no tanto si se trata de compuestos potásicos por las dificultades de someter a la acción del ácido cloroplatínico los sulfatos resultantes. Entonces conviene más el ataque por agua regia con las precauciones que ya se han descrito; el tratamiento del filtrado de separar el hidrato férrico se hace del mismo modo que en el caso de los sulfatos; la calcinación final no requiere el concurso del carbonato amónico y se pesa Cl Na .

0,1 gramos de nitroprusiato sódico dieron 0,0398 gramos de cloruro sódico, o sea 39,80 por 100, lo cual equivale a 15,65 por 100 de Na, en vez de 15,44.

CIANÓGENO.—El grupo CN puede determinarse hidrolizándolo en medio ácido, destilando el líquido resultante en presencia de exceso de álcali, y valorando volumétricamente el amoníaco destilado. En el ataque del nitroprusiato sódico por ácido sulfúrico concentrado, la mayor parte del cianógeno pasa a óxido de carbono y sulfato amónico, pero una pequeña porción se escapa al estado de ácido cianhídrico, según he podido observar. Para evitar este inconveniente, yo procedo a la hidrolisis, añadiendo al ácido sulfúrico un cristalito de cloruro sódico, y caliente el conjunto en matraz unido a refrigerante en posición

de reflujo; éste puede suplirse por un tubo recto de un metro de longitud. El ácido sulfúrico empleado debe de ser de $D = 1,84$, pero una vez terminado el ataque puede diluirse para facilitar la ebullición y el reflujo de vapores; la operación debe durar unos 15'. Se diluye aún más el contenido del matraz, se le agrega un ligero exceso de disolución de hidrato sódico y unos alambres de aluminio; se une a un aparato destilatorio con tubo *Arnold* y se recoge el destilado en $\text{SO}_4 \text{H}_2 \frac{\text{N}}{\text{I}}$ teñido por unas gotas de anaranjado de metilo; cuando han destilado unos 30 c. c. de líquido se suspende la operación y se determina el amoníaco por diferencia con $\text{Na OH} \frac{\text{N}}{\text{I}}$.

0,2 gramos de nitroprusiato sódico con 2 c. c. de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ conc. y Cl Na . Primera dilución con 5 c. c. de agua; segunda dilución (para destilar) con 50 c. c. de agua + 3,5 gramos de Na OH ; 30 c. c. del destilado se recogieron en 10 c. c. de $\text{SO}_4 \text{H}_2 \frac{\text{N}}{\text{I}}$; este líquido gastó, después de la operación, 6,65 c. c. de $\text{Na OH} \frac{\text{N}}{\text{I}}$, quedando 3,35 c. c. saturados por el NH_3 destilado, lo cual corresponde a $3,35 \times 0,026 = 0,871$ gr. de CN , o sea 43,55 por 100. Otras determinaciones:

	Calculado.	I	II	III
Cianógeno.	43,63 %	43,55 %	42,98 %	43,20 %

Los resultados obtenidos por este método son excelentes.

También apliqué el método de *Rose-Finkener*, utilizable para los ferrocianuros. 0,3 gramos de nitroprusiato se disolvieron en 25 c. c. de agua; se añadieron 2 gramos de óxido mercúrico amarillo; se hirvió el conjunto; se diluyó hasta 200 c. c. y se filtró, lavando repetidas veces el precipitado; al líquido filtrado se añadió sulfato de cinc y amoníaco, y luego corriente, lenta, de gas sulfhídrico hasta precipitado blanco (después de formado el negro de sulfuro mercúrico); se volvió a filtrar y lavar con agua amoniacal; al filtrado se añadió $\text{NO}_3 \text{H}$ y luego $\text{NO}_3 \text{Ag}$, y se recogió y pesó el cianuro de plata. Se obtuvieron 0,673 gramos, lo cual equivale a 0,13076 gramos de CN , o sea 43,58 por 100 de CN ; el método es bueno pero largo.

Una modificación volumétrica me dió buen resultado. Es el procedimiento de *Feld-Colman*, aplicable a los ferrocianuros (I). 0,2 gramos de nitroprusiato se disolvieron en 10 c. c. de agua; se añadieron 10 c. c. de $\text{Na OH} \frac{\text{N}}{\text{I}}$ y se calentó a ebullición en matraz (hay precipitado de hidrato férrico). Se añadieron ahora 15 c. c. de disolución de cloruro magnésico al 60 por 100, y se hirvió durante cinco minutos para convertir el álcali libre en hidrato magnésico. Se añadieron 100 c. c. de disolución de cloruro mercúrico al 2,7 por 100, y se continuó la ebullición por 10' para pasar a cianuro mercúrico; se unió el matraz a un aparato destilatorio; se añadió al líquido 30 c. c. de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ cuadrinormal, y se destiló durante 30' recogiendo el destilado en 25 c. c. de $\text{Na OH} \frac{\text{N}}{\text{I}}$; la solución de cianuro sódico obtenida se diluyó hasta 400 c. c.; se le añadió un cristal de IK y luego $\text{NO}_3 \text{Ag} \frac{\text{N}}{\text{IO}}$ hasta turbidez persistente. Gastó 16,5 c. c., lo cual equivale a 0,0878 gramos de cianógeno, o sea 43,90 por 100. Otras determinaciones:

	Calculado.	I	II	III
Cianógeno.	43,63 %	43,60 %	43,60 %	43,70 %

Es muy conveniente operar desde el comienzo en el matraz unido ya al aparato destilatorio; así se evitan pequeñas pérdidas de ácido cianhídrico por hidrólisis y volatilización. Por la acción del álcali el nitroprusiato pasa a ferro o ferricianuro sódicos, que son los que actúan sobre el HgO producido al añadir $\text{Cl}_2 \text{Hg}$. El método es excelente y muy rápido y cómodo.

* * *

Casi todos los métodos descritos han sido aplicados al análisis de diversos derivados del nitroprusiato, tales como nitroprusiatos cuaternarios, materias colorantes producidas con sulfuros, etc., con excelentes resultados, lo cual les da mayor generalidad e importancia.

* * *

(1) *The Analyst.*, xxxiii-261 (1908); xxxv, 295 (1910), en *Sutton, Volum. Anal.*, 10.^a ed. (1911), pág. 218.

Unas palabras para terminar. El presente trabajo es el resumen del estado actual en que se encuentran mis investigaciones acerca de los nitroprusiados y de las materias colorantes que de ellos pueden derivar, así como de los métodos analíticos empleados en unos y otras. Debo advertir que el original de este trabajo fué revisado y ampliado en 1917. En notas independientes publicadas en los *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, han quedado ampliamente desarrollados varios epígrafes de la presente Memoria; en otras notas que preparo irán desarrollándose los restantes con la lentitud a que obligan lo largo y complejo del programa trazado, la modestia de mis alcances intelectuales y la falta de medios de trabajo (material, revistas, etc.).

COMPOSICIÓN DE LAS HARINAS DE TRIGO DE CASTILLA LA VIEJA

POR EL DOCTOR

D. EUGENIO MUÑOZ RAMOS

DIRECTOR DEL LABORATORIO MUNICIPAL DE VALLADOLID

(Sesión del 19 de Octubre de 1915.)

El fin práctico que se persigue en los Laboratorios Municipales, cuando de análisis de substancias alimenticias se trata, es reunir un conjunto de datos que sirvan de base de apreciación o de juicio acerca del alimento analizado, desde el punto de vista de sus condiciones higiénicas, y valor nutritivo.

Pero no serán suficientes para establecer una calificación acertada, si al lado de las determinaciones analíticas efectuadas directamente no conocemos la composición normal de un alimento de la misma procedencia del que es objeto de nuestro estudio.

De poco serviría, por ejemplo, para la apreciación definitiva de la calidad del pan fabricado en Valladolid, haber obtenido como uno de los datos analíticos la cantidad exacta del agua que contiene, si desconocemos la que normalmente acusa este mismo tipo de pan.

Nos expondríamos a juicios equivocados tomando respecto al agua del pan las cifras consignadas en las obras extranjeras, donde encontramos como cantidades normales 34 por 100 (Wauklyn) y 35,59 (König), siendo para esta localidad, según nuestros análisis, 28 por 100 una cantidad ya elevada que indica una adulteración por exceso de agua.

Por estas ligeras indicaciones se comprenderá la gran necesidad que los Laboratorios Municipales tienen, y así lo determinan las disposiciones vigentes, de estudiar y fijar la composición de los alimentos que se produzcan en la región, con cuyo conocimiento ya será fácil distin-

guir las desviaciones que pueda experimentar el tipo normal de cada substancia alimenticia.

Al comenzar hace ya tiempo nuestras investigaciones analíticas sobre alimentos normales, siguiendo el criterio ya indicado, creímos que en el centro de Castilla la Vieja, gran productor de cereales, donde se recolectan anualmente sólo en la provincia de Valladolid, por término medio, millón y medio de quintales de trigo, debíamos ocuparnos, como primer problema, en el estudio de las harinas, el producto más importante de la industria de la región, base fundamental del pan, alimento nacional y casi exclusivo de un número muy elevado de españoles.

Hasta la fecha, y en un período de cinco años, llevamos analizadas 225 muestras de harina, de las consideradas como de primera calidad, que es la clase que generalmente se emplea para la fabricación de pan, procedentes de trigos indígenas de las cosechas de 1910 a 1914, ambas inclusive, y cuyas harinas han sido obtenidas en su mayor parte en las fábricas de esta provincia y algunas en las de las provincias limítrofes de Palencia, Burgos, Salamanca y Zamora (1).

Los métodos analíticos empleados para las determinaciones cuantitativas son los siguientes:

Métodos de análisis utilizados

DETERMINACIÓN DEL AGUA.—Se opera con cinco gramos de harina, que se deseca a 105°, hasta peso constante.

(Duración de la operación: de siete a ocho horas.)

DETERMINACIÓN DE CENIZAS.—En cápsula de platino tarada, se incineran 5 gramos de harina, a la temperatura más baja posible: al rojo sombra cuando más.

Después de la marcha del agua y la combustión de la materia orgánica, se forma una masa carbonosa muy dura, que hay que dejar en este estado durante una hora próximamente.

(1) Debo hacer constar en este lugar que a los trabajos practicados en el Laboratorio Municipal para la resolución del problema en que me estoy ocupando ha prestado su eficaz e inteligente cooperación el profesor auxiliar de dicho Centro D. Luis M.^a Ruiz.

Al cabo de este tiempo, el carbón se vuelve quebradizo y fácil de aplastar con el hilo de platino, lo que se hace de tiempo en tiempo, hasta desaparición completa de puntos negros.

DETERMINACIÓN DE LAS SUBSTANCIAS NITROGENADAS.—Se ha operado con un gramo de harina, siguiendo el método de Kjeldahl, pero poniendo con el ácido sulfúrico puro ($7 \frac{1}{2}$ c. c.), $7 \frac{1}{2}$ c. c. de solución de oxalato potásico al 30 por 100.

Después de formación de una espuma poco abundante, la ebullición se vuelve tranquila y la decoloración se consigue rápidamente; la operación no dura más de dos horas.

Para evitar sobresaltos se destila el amoníaco poniendo en el matraz I ó 2 gramos de limaduras de cinc.

La cantidad de nitrógeno encontrada se multiplica por el factor 6,25, para tener el peso de las sustancias albuminoideas.

DETERMINACIÓN DEL GLUTEN.—La determinación del nitrógeno total que nos proporciona la cantidad de materias albuminoideas no evita la del gluten, cuya cantidad en la harina es, en parte, función del rendimiento de ésta en pan y, por tanto, de su valor industrial.

Los trabajos de Fleurent y Arpin, especialistas en estos problemas, han demostrado, contra la opinión emitida por ciertos químicos, que aunque el gluten no es una materia única, sino mezcla de tres materias nitrogenadas, resulta, para una harina determinada, un producto existente, en estado definido, que puede ser aislado por un procedimiento mecánico, y cuya dosificación conduce, siempre que se opere en condiciones determinadas, a resultados cuyas diferencias son las inherentes a los métodos mejor establecidos de la Química analítica.

El método que hemos seguido para nuestras determinaciones, por ser el que a nuestro juicio aprecia con más detalles todas las circunstancias de composición del agua de loción, su temperatura, tiempo de duración, condiciones para la desecación del gluten, etc., que pueden hacer variar el resultado, es el descrito en la página 51 y siguientes de los *Méthodes officielles pour l'Analyse des denrées alimentaires*, publicados por el Ministerio de Agricultura de Francia y que no transcribimos, por su extensión, para no alargar demasiado esta nota.

CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DEL GLUTEN (Cálculo del agua de hidratación).—Cuando se trate de valorar las condiciones de panificación de

una harina, dice Arpin, técnico del Sindicato General de Panaderos de Francia, que es indispensable determinar la cantidad de agua que el gluten húmedo, después de bien exprimido (*essorage* llaman los franceses a esta operación), sea entre las manos o sea mecánicamente entre cilindros, por medio de una pequeña máquina, es susceptible de retener.

Este agua de hidratación referente al poder absorbente del gluten, y por tanto a su calidad, se expresa por la proporción de agua contenida en 100 partes del gluten exprimido.

Se calcula por la siguiente proporción:

$$\frac{G}{A} = \frac{100}{x}$$

G = Cifra de la pesada del gluten húmedo exprimido.

A = La cantidad de agua que representa la diferencia entre la cifra de la pesada del gluten húmedo bien exprimido y la del gluten seco a 105°.

x = Cantidad de agua de hidratación retenida por el gluten de la harina ensayada.

DETERMINACIÓN DE MATERIAS GRASAS.—Se practica ésta con 5 gramos de harina pesada en la balanza de precisión. Se tiene dispuesto un tubo de vidrio de 27 centímetros de largo y de 19 milímetros, aproximadamente, de diámetro exterior. Una de las extremidades del tubo se afila de manera que no mida en la parte extrema más que 6 milímetros de diámetro. Se ensancha el otro extremo para facilitar la introducción de la muestra. Se coloca en el interior de la parte afilada una bolita de algodón hidrófilo, que se aprieta ligeramente con ayuda de una varilla de vidrio, y se introducen los 5 gramos de harina, que se comprimen con precaución, sosteniendo el tubo verticalmente y dejándolo caer por su propio peso varias veces desde una altura de 1 ó 2 centímetros.

Se coloca el tubo verticalmente en su soporte.

Debajo de la parte afilada se pone un vaso de vidrio cilíndrico de 60 milímetros, y por la parte superior del tubo se vierte éter de 66°, hasta llenarlo completamente.

Una vez bien empapada la harina, caen las primeras gotas en el vaso, y entonces se tapaná el tubo, regulando la salida del líquido de modo que vierta una gota cada diez segundos, próximamente.

· Cuando todo el éter ha pasado a través de la harina, ésta se halla agotada. Se lava con éter la parte afilada del tubo, que retiene siempre un poco de materia grasa, sobre el vaso.

El contenido de ésta se evapora, y después se coloca a 100° durante una hora en la estufa. (Método oficial de los químicos franceses.)

DETERMINACIÓN DE LOS HIDRATOS DE CARBONO.—Tres gramos de harina se mezclan bien con 100 centímetros cúbicos de agua en un frasco de presión y se calienta durante ocho horas por lo menos en un baño de solución saturada de cloruro sódico, entre 108° y 110° de temperatura, hasta solubilización del almidón.

Se completa la solución hasta 200 centímetros cúbicos, se añaden 20 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico al 25 por 100 y se hierve durante tres horas, después de haber provisto el matraz de un refrigerante ascendente. Se enfría rápidamente y se neutraliza aproximadamente con sosa cáustica, se completa el volumen hasta 500 centímetros cúbicos y se determina la dextrosa en la solución filtrada por el método de Allihn.

La cantidad de azúcar encontrada multiplicada por 0,9 da la de almidón.

DOSIFICACIÓN DE LA CELULOSA.—Se pesan 25 gramos de harina en una cápsula de porcelana y se vierten poco a poco, agitando con una varilla, evitando la formación de grumos, 150 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico diluido (50 centímetros cúbicos de ácido fumante por 1.000 centímetros cúbicos de agua.)

Se hace hervir durante veinte minutos, agitando hasta que una gota fría no se colorea por el agua iodada.

Se vierte todo sobre un filtro sin pliegues, previamente humedecido por el agua caliente.

La filtración, terminada, y el residuo, suficientemente escurrido, se desprende éste con cuidado del filtro y se vuelve a la cápsula, donde se hierve durante quince o veinte minutos con una lejía alcalina (100 gramos de KOH por 1.000 de agua). Se agita sin cesar con una varilla para evitar la carbonización en los bordes de la cápsula; se filtra sobre un segundo filtro, sin pliegues, humedecido con agua caliente, y después que el líquido ha pasado se lava la cápsula con un poco de lejía alcalina, que se vierte caliente sobre el filtro. Se continúan las lociones con agua caliente por medio de un frasco lavador, recogiendo

la celulosa, por fin, en el fondo del filtro, cuando el agua de loción no ofrezca reacción alcalina.

Se deja escurrir, se lava con alcohol concentrado y, finalmente, con éter.

Se separa la celulosa, se extiende sobre una placa de vidrio, se seca y pesa. (Método del Laboratorio Central de la Administración Militar de Francia.)

DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ.—Se mezclan en un vaso de precipitados o en una cápsula 10 gramos de harina con 100 centímetros cúbicos de agua, se recubre con una placa de vidrio y se calienta media hora al baño de maría, hirviendo. Después de haber añadido 0,5 c. c. de una solución de fenolftaleína se valora con lejía alcalina $\frac{N}{10}$.

La acidez se expresa en ácido sulfúrico o ácido láctico.

Cuadro de la composición media de las harinas de trigo de Castilla la Vieja, obtenido como resultado del análisis de 225 muestras.

	En 100 partes.
Agua.....	12,43
Substancias nitrogenadas.....	9,93
Materias grasas.....	1,15
Hidratos de carbono.....	75,67
Celulosa..	0,27
Cenizas.....	0,55
Gluten húmedo.....	30,11
Gluten seco a 105°.....	9,86
Agua de hidratación del gluten.....	67,30
Acidez expresada en ácido sulfúrico.....	0,14

Dar cuenta de los datos analíticos que acabo de exponer, como resultado del estudio de las harinas castellanas, por la utilidad que puede reportar a los demás Laboratorios nacionales que se ocupan en análisis de substancias alimenticias, es lo que me ha movido a romper el silencio que debí guardar ante la original y copiosa labor científica que vienen a mostrar en este Congreso tantos insignes investigadores y maestros españoles, que empiezan ya a constituir una gloriosa legión que nos permite esperar días más venturosos para nuestra amada patria.

OZONIZADOR DE LABORATORIO

POR

D. ARTURO BELEÑA

CATEDRÁTICO DEL INSTITUTO GENERAL Y TÉCNICO DE PALENCIA

(Sesión del 21 de Octubre de 1915.)

Harto insignificante es el asunto con que he de molestar unos minutos vuestra benévola atención, y no me hubiera atrevido a hacerlo si no me obligara la cortesía de atender la invitación de algún ilustrado individuo del Comité Central.

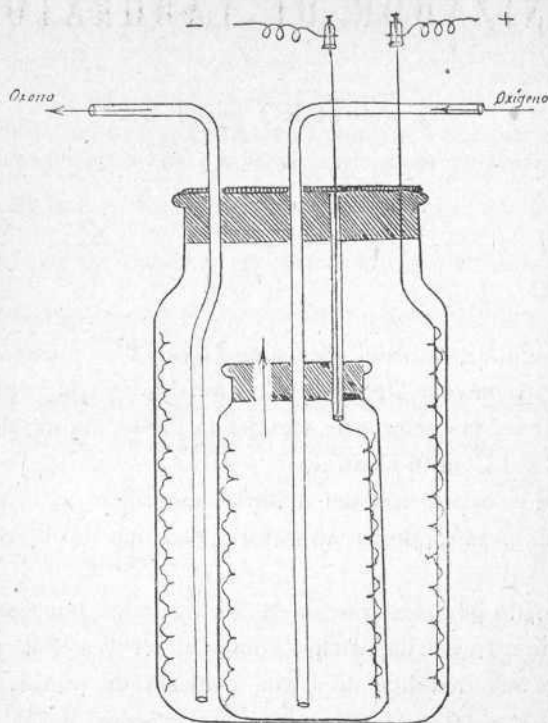
Figura en la exposición del material científico un ozonizador por mí construído en el modesto laboratorio químico del Instituto de Palencia.

Está formado por dos frascos de los llamados bocales, colocados uno dentro de otro en disposición coaxial y revestidos ambos interiormente de tela metálica de latón, provista de puntas sacadas de ella misma. Estas telas se adhieren a las paredes de los respectivos frascos mediante la presión de dos muelles de reloj arrollados en sentido contrario de su elasticidad, y cada una lleva entrelazado verticalmente un alambre de cobre, que sale al exterior para servir de reóforo. Dos tubos de vidrio acodillados llegan a la parte inferior de cada frasco y sirven para entrada del oxígeno y salida del ozono, respectivamente. El tapón del frasco interior lleva una escotadura para que permita la circulación de los gases, y el del exterior hace cierre perfecto.

La diferencia de potencial que en los bornes determina un pequeño carrito Rumkorff, accionado por 12 pilas Leclanché en montaje mixto de 3 grupos en tensión, con 4 elementos cada uno en cantidad, es suficiente para el buen funcionamiento de nuestro ozonizador.

No es inconveniente que los tapones sean de corcho, pues permanece inalterable a la acción del ozono, quizá por la misma movilidad de éste; pero además pueden cubrirse de una capa de parafina.

La producción de corriente de ozono es magnífica, favorecida por



la descarga alterna del carrete, la de las puntas y la lateral del alambre, que constituye la malla metálica. Con un buen manantial de oxígeno, como los cilindros en que circula comprimido para la industria, puede estudiarse cómodamente la acción del ozono sobre las sustancias orgánicas para precisar las condiciones en que mejor se realiza su oxidación.

Por su solidez y estabilidad es susceptible de rodearle de hielo para favorecer la formación del ozono. Sustituye con ventaja a los aparatos de Berthelot, Ouzeau y Siemens.

No terminaré sin apuntaros la garantía de su funcionamiento, pues con él ozonicé muchos litros de oxígeno obtenido en el aparato Raoult Neveu por la hidrólisis de la oxilita.

UN NUEVO GASÓGENO

POR

D. CONRADO GRANELL

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

(Sesión del 20 de Octubre de 1915.)

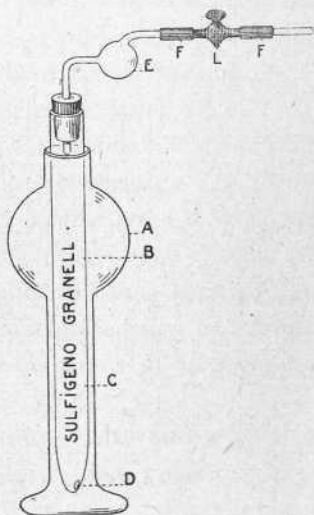
Sulfígeno Granell

Deseamos conservar la palabra sulfígeno y no la de gasógeno, porque la aplicación más importante de este aparato es la de obtener gas hidrógeno sulfurado.

Consta esencialmente de una probeta A, que lleva un ensanchamiento en la parte superior, y de un tubo generador B, al que se adapta otro tubo F de desprendimiento, de construcción especial.

Para hacer funcionar el aparato y obtener hidrógeno sulfurado, hidrógeno o gas carbónico, se carga el tubo generador con una capa de vidrio machacado, o de cuentas de vidrio, y luego con sulfuro ferroso, cinc o carbonato de cal, y se sumerge en la probeta A, la que previamente se habrá llenado hasta cerca del ensanchamiento con ácido clorhídrico o sulfúrico diluídos.

Por medio de la llave L, de ebonita, que lleva el tubo de desprendimiento, se regula o suspende la corriente de gas, dando lugar en este último caso a que los gases for-



mados expulsan el ácido del tubo generador y se interrumpa la reacción.

Con este aparato se obtienen los gases muy puros, pues, aparte de la distancia grande que media entre la zona de reacción y el tubo de desprendimiento, lleva éste un ensanchamiento donde se retiene algo del líquido, que casi siempre suele perjudicar si pasa con el gas.

La corriente puede ser a voluntad: rápida, si se da toda la llave, y lentísima, si se desea que dure muchas horas, como se requiere en bacteriología, cuando se precisa cultivar microorganismos en atmósferas inertes.

Para activar el ataque basta con subir y bajar el tubo generador e ir añadiendo cortas porciones de ácido a medida que se vaya consumiendo.

SOBRE EL ALUMINIO ACTIVADO

POR

D. EDUARDO GARCÍA RODEJA

CATEDRÁTICO DEL INSTITUTO DE JEREZ DE LA FRONTERA

(Sesión del 21 de Octubre de 1915.)

Sobre el aluminio activado.

Con motivo de un estudio realizado por mí sobre la aplicación del aluminio activado a la determinación cuantitativa de nitratos, he tenido ocasión de observar algunas propiedades de este producto, que voy a exponer someramente.

De todos es sabido que el aluminio ordinario, puesto en contacto con mercurio o sumergido en una disolución diluída de cloruro mercuríco, retiene en su masa pequeñas cantidades de este último metal, sufriendo interesantes modificaciones en sus propiedades, de entre las cuales llama principalmente la atención la fácil oxidabilidad que adquiere en presencia del aire o en contacto con el agua.

El aluminio ordinario resiste a la acción oxidante del oxígeno del aire o del agua, y en todos los tratados de Química se enseña que esta inalterabilidad del metal se debe a una delgadísima capa protectora de alúmina que se origina en la superficie del mismo. El fenómeno es, pues, análogo a la pasividad del hierro frente al ácido nítrico concentrado.

Pero las pequeñas cantidades de mercurio, de las que se apodera el aluminio cuando se frotan sobre su superficie unas gotas del metal líquido, o cuando se ha tenido sumergido durante dos o tres minutos en una solución diluída de sublimado corrosivo (ordinariamente al 5 por 100), obran catalíticamente, impidiendo la formación de la capa

protectora de alúmina, de que hemos hablado antes, con lo cual la oxidación del metal continúa hasta destruirse éste por completo, yendo acompañada, lo mismo si se verifica al aire que en presencia del agua, de fuerte elevación de temperatura, conforme corresponde al carácter fuertemente exotérmico de dicha oxidación. Recuérdese que, en efecto, el óxido de aluminio es el que mayor calor desprende al formarse, quedando libres en la reacción, según trabajos de Baille y Féry (1), 196,3 calorías para la alúmina anhidra, y 197,8 calorías si ésta se obtiene hidratada. Datos más recientes (2), y en los cuales el calor de formación se refiere, no a un átomo de aluminio, sino a una molécula de alúmina (o sea dos átomos de aluminio), asignan las cifras 380,2 cal, y 393 cal, respectivamente, para los casos en que la alúmina se considere anhidra o hidratada.

El aluminio, modificado en sus propiedades por pequeñas porciones de mercurio, englobados en su masa por los procedimientos antes mencionados, ha sido llamado por algunos autores aluminio *activado*, nombre que nos parece mucho más adecuado que el de aluminio amalgamado que le asignan otros y que se presta a confundirle con la amalgama de aluminio obtenida por la acción directa del mercurio hirviente y líquido (no el vapor) sobre el aluminio. Dicha amalgama, si bien goza de las mismas propiedades que el aluminio activado, se diferencia, no obstante, de éste en que contiene, como toda aleación, cantidades más o menos definidas de ambos metales, mientras que en el caso del aluminio activo las cantidades de mercurio son insignificantes comparadas con las de aluminio.

Este hecho, observado ya por Wislicenus y Kaufman y dado a conocer en el año 1895 por ambos autores (3), ha sido estudiado más de cerca en nuestros tiempos, mereciendo citarse los trabajos de Le Bon y de Kohn-Abrest en este sentido. El primero afirma (4) que una disolución de ClH diluido que contenga una cantidad de bicloruro mercúrico en la proporción ponderal de 1 : 12.000, basta para acti-

(1) Baille y Féry: *Ann. Phys. Chim.*, xvii, 253.

(2) *Chemiker Kalender*, II, 191 (1914). Julius Springer. Berlin.

(3) Wislicenus y Kaufman: *Amalgamirtes Al. mit Wasser als neutrale Reductionsmittel*. *Ber.* xxviii, 1.325 (1895).

(4) Le Bon: *La Evolución de la Materia*, 338 (trad. española).

var una lámina de aluminio que permanezca dos minutos en contacto con la misma; y Kohn-Abrest dice (1) que basta que el mercurio esté con el aluminio en una proporción del 1 a 4 por 1.000 para que éste resulte activado, y (2) que una lámina de aluminio purísimo sumergida durante seis minutos en una disolución de cloruro mercúrico al 1 por 10.000 no sufre ninguna modificación apreciable, siendo ya la activación en este caso insignificante.

Según estudios de Nicolardot (3), de Kohn-Abrest (4) y de Riviera Maltes (5), ejercen, sin embargo, gran influencia en la cantidad límite de mercurio necesaria para modificar las propiedades del aluminio, las impurezas contenidas en el mismo, principalmente el cobre, el cual, hallándose en una proporción de 1 por 1.000, impide por completo la activación del metal que nos ocupa.

Las pequeñas cantidades de hierro y de silicio que acompañan siempre al aluminio técnico puro no tienen, por el contrario, ninguna influencia en el fenómeno que estudiamos.

Trátase, pues, de un verdadero fenómeno catalítico cuyo mecanismo permanece misterioso, como el de todas las reacciones de esta índole. La hipótesis más admisible para explicarlo es la ya indicada antes y que supone que el mercurio obra impidiendo la formación de la capa superficial de aluminio oxidado, que preserva a la masa restante del metal de la acción del oxígeno.

Otras teorías se han propuesto con este fin, pero son poco satisfactorias.

Le Bon cree que el aluminio experimenta una modificación alotrópica por la acción del mercurio, el cual vendría a dar estabilidad a las moléculas inestables del aluminio ordinario.

Kohn-Abrest explica la activación del aluminio admitiendo para el mercurio un papel de vector de oxígeno, puesto que, según él, se oxi-

(1) Kohn-Abrest: *Ann. Chim. analyt.* (1911).

(2) Kohn-Abrest: *Sur l'aluminium activé.* «*Bull. Soc. Chim. F.*», 627 (1912).

(3) Nicolardot: *Bull. Soc. Chim.* (1912).

(4) Kohn-Abrest: *Chem. Zeit.*, xxxvi, 986 (1912), y *Bull. Soc. Chim. F.*, 627 (1912).

(5) Kohn-Abrest y Riviera-Maltes: *Acad. des Sciences, Paris. Chem. Zeit.*, xxxvi, 102 (1912).

daría primero, siendo inmediatamente reducido por el aluminio, oxidándose de nuevo y continuando la reacción hasta el final, en que el mercurio queda inalterado.

Esta explicación, que es la más común hoy para dilucidar el mecanismo de las acciones catalíticas, no satisface a Berger (1), quien atinadamente observa que el mercurio es menos oxidable que el aluminio, y, por tanto, se hace difícil admitir que se combine el primero con el oxígeno, aparte de no encontrarse nunca al final estos productos intermedios de oxidación. Tampoco está conforme el autor citado con la hipótesis de Le Bon, ya que en todo caso el equilibrio estable se realizaría en las moléculas del aluminio ordinario y el inestable en las del activado, puesto que una hoja de aluminio ordinario puede arrollarse sin dificultad sobre sí misma, cosa que no ocurre con el aluminio activado, como si el mercurio hubiese desbaratado el equilibrio de las moléculas del metal. En su consecuencia, admite Berger que el mercurio obra dificultando la formación de la capa protectora de alúmina.

Las aplicaciones que se han hecho de la oxidabilidad del aluminio activado son muy numerosas.

La alúmina obtenida por la oxidación del mismo al aire tiene gran dureza, y por esta razón Robin ha propuesto su empleo para el pulimento de los metales, y con tal objeto se encuentra en el comercio.

Para dosificar los metales alcalinos y alcalino-térreos contenidos en el aluminio puede activarse éste y atacarlo por agua, con lo cual el aluminio precipita totalmente en forma de alúmina, y en el líquido filtrado se determinan las pequeñas cantidades de metales alcalinos y alcalino-térreos que le acompañaban y que han quedado disueltos. Este procedimiento fué indicado por Nicolardot.

El hidrato aluminico que se produce al actuar el aluminio activo sobre el agua tiene la propiedad de arrastrar gran número de sustancias, principalmente las grasas y coloides, dejando al líquido incoloro y transparente, por lo que se aplica el metal modificado a la depuración y decoloración de líquidos extractivos y residuales.

También ha sido preconizado por Kohn-Abrest (2) su empleo en

(1) Berger: *Rev. gén. Chim. pure et appliquée*, xvii, 1 (1914).

(2) Kohn-Abrest: *Chem. Zeit.*, xxxvii, 183 (1913).

Toxicología para la investigación de alcaloides, sobre los cuales ejerce el hidrato aluminico una acción análoga. Según estudios del mismo autor, en colaboración con Riviera-Maltes y con Rochas (1), unos alcaloides, tales como la nicotina, son completamente fijados por la alúmina precipitada; otros lo son parcialmente, como la estriquina, la cocaína, la quinina y la cafeína, y otros, por último, quedan totalmente en la disolución, como la narcotina, la antipirina, la narceína, la morfina, la brucina, etc. Estos últimos pueden, pues, ser investigados en los extractos alcohólicos de vísceras, previo tratamiento de los mismos por el aluminio activo.

El mismo Kohn-Abrest, ya citado tantas veces y que tan detenidos estudios ha verificado sobre el aluminio, lo mismo ordinario que activado, ha dado a conocer (2), con el nombre de «alungalinas», nuevos curiosos productos que resultan de la acción de la alúmina formada en las condiciones que venimos diciendo, sobre disoluciones de tanino obtenidas macerando en agua corteza de encina o castaño. Estas alungalinas se aplican en la industria como mordientes y curtientes.

El mismo fenómeno de la combinación de la alúmina y el tanino puede ponerse a contribución (3) para la dosificación de esta substancia en sus disoluciones, determinado el extracto seco en dos volúmenes iguales de la misma, uno de ellos tratado por el aluminio activo y el otro sin verificar en él operación alguna.

Pero la aplicación más interesante del aluminio activado es la utilización del gran poder reductor que posee el H desprendido al atacarse aquél por el agua.

Kohn-Abrest (4), lo propuso para sustituir al cinc y el ácido sulfúrico en la investigación del arsénico por el método de Marsh.

También se ha empleado para reducir los nitratos al estado de amoniaco y valorar aquéllos, recogiendo éste sobre un exceso de sulfúrico valorado, previa destilación.

(1) Kohn-Abrest: *Ann. des Falsif.* (1913).

(2) Idem: *Pat. francesas*, 455-670. *Chem. Zeit.*, xxxviii, 109. — Rep. (1904).

(3) Idem: *Ann. Chim. analyt.*, xvii, 349 (1913), y *An. Soc. Esp. F. y Q.* 2, xi, 353 (1913).

(4) Idem: *Ann. des Falsif.*, 384 (1912).

Ya he dicho al principio que de este asunto he hecho un estudio algo detenido, al que me impulsaron las opiniones contradictorias de los diversos autores acerca de la eficacia del método de reducción para la valoración de nitratos.

En efecto: mientras Frühling (1) dice que este procedimiento no puede emplearse si existen sustancias orgánicas, Finkener (2) afirma que nunca pueden obtenerse resultados cuantitativos en la valoración de nitratos por su transformación en amoníaco, porque no todo el nitrógeno se convierte en álcali, aun cuando todo el nitrato se reduzca. Salle (3) desecha la aplicación del cinc o del aluminio solos, empleados como reductores, en líquido alcalino, por no dar, según él, resultados cuantitativos y asocia a la acción del cinc la del sulfato ferroso. Pozzi-Escot (4) arremete contra este procedimiento, pues dice que el hidrato ferroso en que se transforma el sulfato ferroso empleado por Salle ejerce acción más perjudicial que beneficiosa, y, en cambio, recomienda el empleo del aluminio activado. Por último, Frabot (5), dice que obtiene excelentes resultados con el aluminio solo en líquido alcalino y que el método de Pozzi-Escot, aun cuando da buenos resultados, es una complicación inútil del método al aluminio.

¿Qué papel desempeña, pues, el aluminio activado en la determinación cuantitativa de nitratos?

Este es el problema que me propuse estudiar; he aquí las conclusiones a que he llegado, después de varios tanteos, que no expongo por no extenderme demasiado.

El empleo del aluminio ordinario en polvo grueso junto con la sosa, como medio reductor para la valoración de nitratos, da resultados muy aceptables en las condiciones siguientes:

En un matraz de 500 c. c. de capacidad, provisto de un tapón bien ajustado y que atraviesan un embudo de llave y un tubo de desprendimiento con bola para evitar proyecciones, se echan 10 c. c. de la solución de nitrato a valorar (que representen 0,5 gr. de nitrato, apro-

(1) Frühling: *Landwirtsch. Versuchsstat.*, VIII, 473 (1869).

(2) Finkener: *Traité d'Analyse*, de H. Rose, publicado por Finkener, II, 829.

(3) Salle: *Ann. Chim. analyt.*, XV, 103 (1910), y *Rev. chim. Ind.*, 219 (1909).

(4) Pozzi-Escot: *Ann. Chim. analyt.*, XIV, 445 (1909).

(5) Frabot: *Ann. Chim. analyt.*, XV, 219 (1910).

ximadamente), y 3 gr. de aluminio en polvo, lavado antes con sosa, alcohol y agua. Se agrega agua para lavar las paredes del matraz y arrastrar al fondo los granos de aluminio adheridos a las mismas; se tapa bien el matraz; se ajusta su tubo de desprendimiento a un refrigerante descendente ordinario que mediante un tubo afilado, idéntico al que sigue al refrigerante Schläesing en el método Kjeldahl, desemboca en un Erlenmeyer, que contiene 10 c. c. de una disolución normal de $\text{SO}_4 \text{H}_2$.

Echando entonces de una vez 30 c. c. de una disolución al 25 por 100 de sosa pura por el embudo con llave, y agua hasta completar un volumen líquido total de 125 c. c., empieza pronto la reacción entre el aluminio y el álcali, y se va acelerando, al par que aumenta la temperatura de la masa. Cuando no queda aluminio por atacar, lo cual se consigue al cabo de una hora aproximadamente, se destila el amoníaco formado, con las precauciones ordinarias seguidas en estos casos, procurando calentar muy poco el principio para que se verifique bien la absorción del amoníaco por el $\text{SO}_4 \text{H}_2$. La destilación se puede verificar en menos de hora y media, pues basta con recoger unos 50 c. c. de líquido destilado.

Con el empleo de matraces de menos capacidad que la apuntada se tienen a veces proyecciones de álcali que malogran la reacción.

La concentración indicada para el líquido es también la más conveniente, pues si se echa menos agua, el ataque del aluminio por la sosa es demasiado enérgico y hay ebullición espontánea del líquido y proyecciones del mismo, y si se agrega más agua, la reacción va con demasiada lentitud.

Valorando el exceso de ácido, existente en el Erlenmeyer, por medio de una disolución de sosa decinormal, con objeto de alcanzar mayor exactitud en la determinación y operando con heliantina, he obtenido errores por defecto del 1 por 100 en muchos casos, y que se han llegado a reducir en algunos hasta el 1,5 por 1.000.

Como se ve, estos resultados son muy aceptables, pues en la valoración de nitratos no puede aspirarse a la exactitud que en otros cuerpos por no existir ningún procedimiento gravimétrico bueno.

El empleo del *nitrón*, o sea el difenilaminohidrotiazol, propuesto por Busch (1) y que precipita el ión nítrico al estado de nitrato de

(1) Busch: *Ber.*, xxxviii (1905).

nitrón ($C_{20}H_{16}N_4, NO_3H$), me ha dado, en efecto, valores mucho más bajos, pues la gran solubilidad del precipitado (cerca de 1 mg. en 10 c. c., según Treadwell (1), imposibilitan un lavado perfecto de las vasijas. La cantidad de agua empleada en el mismo, así como la temperatura a que se verifica la reacción, modifican los resultados de una manera muy visible, conforme he podido observar.

Los que he obtenido con el método al aluminio, operando de la manera descrita, han sido mucho mejores que, cuando siguiendo las indicaciones de Pittgari, he añadido la sosa por pequeñas porciones y he realizado la destilación al día siguiente. Los errores son entonces mucho mayores, quizá porque el amoníaco se escapa en parte.

Los ensayos realizados por mí para utilizar el aluminio activo y el agua para reducir los nitratos, sin intervención de álcali, no han tenido éxito; el ataque del aluminio se dificulta cada vez más por la alúmina precipitada, y a pesar de aumentar la cantidad de aluminio y favorecer la reacción por el calor, los resultados han sido por completo inadmisibles.

Con el aluminio activado y la sosa los resultados son, por el contrario, buenos; pero, como dice muy bien Frabot, las circunstancias de tener que activar el aluminio y ser preciso agregar al final de la destilación hipofosfito sódico para destruir los amídicos de mercurio formados, constituyen una complicación inútil, puesto que el método al aluminio y la sosa es muy aceptable.

En su consecuencia, podemos concluir que, si bien puede utilizarse el aluminio activo en la determinación de los nitratos, su empleo, propuesto hace ya tiempo por Cohen y Ormandy (2), no trae ninguna solución nueva a dicho problema.

En el caso de emplear el aluminio activo he notado en la destilación el paso al Erlenmeyer de un polvillo tenue gris, bastante abundante, y que, recogido y disuelto en agua regia, dió después todas las reacciones correspondientes al mercurio; éste es arrastrado, pues, en parte durante la destilación.

Para todas estas operaciones empleé una disolución de nitrato potásico que contenía 0,7665 gr. de dicha sal en 100 c. c.

(1) *Ber.*, xxxviii (1905).

(2) *Ber.*, xxviii, 1505 (1895).

La importancia del aluminio activado como medio reductor es mucho mayor en la Química orgánica, donde la circunstancia de verificarse la reacción en medio completamente neutro es muy estimable, sobre todo en los casos en que los productos de la reducción son fácilmente descompuestos en líquido ácido o alcalino, como ocurre en el caso de la transformación del éter etílico del ácido oxalacético en éter del ácido málico:



El procedimiento general para estas reducciones orgánicas fué propuesto por Wislicenus y Kaufmann (1), cuyos autores proponen disolver la substancia a reducir en alcohol o éter absolutos, sobre los cuales, según ellos, no ejerce ninguna acción el aluminio activado; añadiendo este producto, y luego poco a poco agua, empieza el desprendimiento de hidrógeno, y la reducción marcha muy bien. Puede regularse el proceso de ésta por la mayor o menor velocidad en añadir el agua, por la temperatura a que se verifique la reacción, y cambiando la concentración de la substancia disuelta. Al final se separa por decantación o filtración la alúmina precipitada, y se evapora la capa etérea o alcohólica, donde existen disueltos los productos de la reducción.

Los autores han aplicado su método a la reducción de acetonas, lactonas, ácidos del grupo de los azúcares, diazocompuestos, etc., y principalmente a la hidrogenación del grupo nitro, para su transformación en el hidroxilamínico. Hay que observar cuidados especiales en cada caso para no obtener el derivado aminado; así Wislicenus (2) aconseja enfriar con hielo en el caso del nitrobenzeno, con objeto de que la reacción sea menos enérgica y no llegar a la anilina.

Como el procedimiento es general para la obtención de las arilhidroxilaminas, he empezado un estudio para fijar las condiciones en el caso de obtención de la naftilhidroxilamina, a partir del nitronaftaleno. Como quiera que aun es poco lo que he hecho sobre este particular,

(1) Wislicenus y Kaufmann: *Ber.*, xxviii, 1323 (1895), y xxviii, 1983 (1895).

(2) Wislicenus: *Ber.*, xxix, 494 (1896).

no puedo dar aquí los resultados. Únicamente haré notar que disolviendo 1 gr. de derivado nitrado en 15 c. c. de éter absoluto y agregando luego 3 gr. de aluminio activado en las condiciones ordinarias y después agua, no se nota la reacción espontánea que señala Wislicenus para el caso del nitrobenceno. Calentando hasta la temperatura de ebullición del éter, y durante unos veinte minutos, la reacción marchaba con viveza, y el producto separado del éter, por tener un punto de fusión muy próximo al de la naftilamina, sospecho que sea este cuerpo, aunque, repito, no lo he caracterizado. Si, por el contrario, dejaba marchar la reacción por sí sola, a las doce horas se había evaporado todo el éter, y en el matraz se hallaba sólo una masa sólida de alúmina y el producto de la reducción. Agregando más éter para disolver éste y decantando para separar la alúmina, me he encontrado, al evaporar la disolución etérea (favoreciendo dicha evaporación por una corriente de aire caliente suministrada por un ventilador eléctrico), un producto muy mal oliente, oleaginoso y pardo oscuro, que sospecho sea la hidroxilamina buscada, pues también Wislicenus llega en el caso del nitrobenceno y la nitroacetofenona a productos oleaginosos que luego se solidifican, como le ocurrió al presente. Por no haber llegado a un cuerpo perfectamente sólido, sino pastoso, no pude determinar su punto de fusión; pero creí ver mayor reblandecimiento hacia los 72° , punto de fusión designado por Wachter (1) a la naftilhidroxilamina. Con el líquido Fehling no dió, sin embargo, una reducción franca, pues sólo se obtuvo un enturbiamiento del líquido, que tomó un color verde sucio.

Por el ataque del aluminio activado al aire se obtiene un producto de oxidación de variada composición, pero constituido esencialmente por Al_2O_3 , HO_2 , Hg. y cantidades variables, pero muy crecidas siempre de CO_2 y O.

El fenómeno, vistoso y curiosísimo, de la hermosa vegetación blanca de alúmina que nace espontáneamente en una lámina de aluminio, activado por frotamiento con unas gotas de mercurio, o echándole una gota de una solución diluída de Cl_2Hg (al 5 por 1.000), ha sido observado de todo el mundo, pues se verifica con suma facilidad.

(1) *Ann. Chem.*, CCCXVII, 379.

Yo he podido notar que la vegetación es mucho más compacta en el caso de la activación por el Cl_2Hg que si se emplea el mercurio metálico, probablemente por la mayor homogeneidad en el reparto del mercurio en el primer caso. Además, en los puntos rayados la vegetación es mucho más apretada que en los demás.

Si con un cortaplumas se dibuja un signo, una letra, por ejemplo, en la superficie metálica y se activa aquella región mediante unas gotas de la disolución de sal mercúrica, en la floración que nace se destacan muy bien las iniciales dibujadas como esos caprichosos dibujos que se hacen con diversos arbustos en los jardines. A los tres minutos la vegetación ha alcanzado cerca de 2 centímetros de altura y se dobla hasta caerse, pero aun en este caso continúan adheridas las fibras que constituyan el signo dibujado.

Creo que el hecho es debido a haber separado, al rayar, la capa superficial de alúmina, y por consiguiente ser la activación mayor.

He notado también que el aluminio en polvo y activado por inmersión en la solución Cl_2Hg da con éter absoluto un vivo desprendimiento de burbujas bastante enérgico, y que después de evaporarse éste la alúmina que se produce forma un polvo finísimo y muy blanco, mientras que de ordinario esta alúmina nace, como hemos dicho, en forma de fibras, que si se trata del polvo de aluminio crecen en todas direcciones y, además, su color es mucho más oscuro.

A pesar de la afirmación de Wislicenus y Kauffmann, que antes hemos citado, de que el aluminio activado no ejerce ninguna acción sobre el alcohol o el éter perfectamente anhidros, dichos autores, en otro trabajo posterior, dicen haber obtenido en algunos casos reducciones con dicho metal modificado en disolución alcohólica de ciertas substancias (como ciertos éteres de los ácidos nitroso y nítrico) *con completa exclusión de agua*.

Indudablemente en el fenómeno que hemos observado con el éter es, análogamente, un verdadero ataque del mismo y no debido a pequeñas porciones de agua que aquél contenga, pues en primer lugar se trataba de éter absoluto procedente de un frasco recién destapado de la casa Merck y, además, el desprendimiento de burbujas no disminuía en las varias horas que permanecíamos en el Laboratorio. Con objeto de eliminar la acción del agua procedente de la disolución de Cl_2Hg hicimos repetidos lavados con éter, escurriendo bien.

¿En el producto pulverulento obtenido por oxidación al aire, después de evaporarse el éter, interviene algún producto de la descomposición de éste, y por eso presenta distinto aspecto que de ordinario, o se trata únicamente de una modificación superficial que el éter verifica sobre el aluminio modificando así las condiciones de la oxidación?

Quizá sea sólo esto último, puesto que si al separar el polvo de aluminio de la solución de cloruro mercúrico lavamos varias veces con éter y escurrimos bien, al exponer el metal al aire no se producen las fibras de alúmina y sí el polvo finísimo mencionado.

Nosotros, sin embargo, no afirmamos nada y únicamente exponemos los hechos observados, ya que los pequeños ensayos verificados sobre el producto de oxidación se redujeron a comprobar por el CuO la existencia en el mismo de carbono, cosa que no debe extrañarnos por acompañar siempre el CO_2 a la alúmina producida por la acción del aire sobre el aluminio activo, conforme ya dijimos antes, y pudimos comprobar tratando por un ácido y recogiendo sobre agua de bariita los gases producidos.

Además de la oxidabilidad que adquiere el aluminio al contener pequeñas porciones de mercurio sufre otras modificaciones, como ser fácilmente atacable por los ácidos que de ordinario no ejercen acción sobre él, etc.

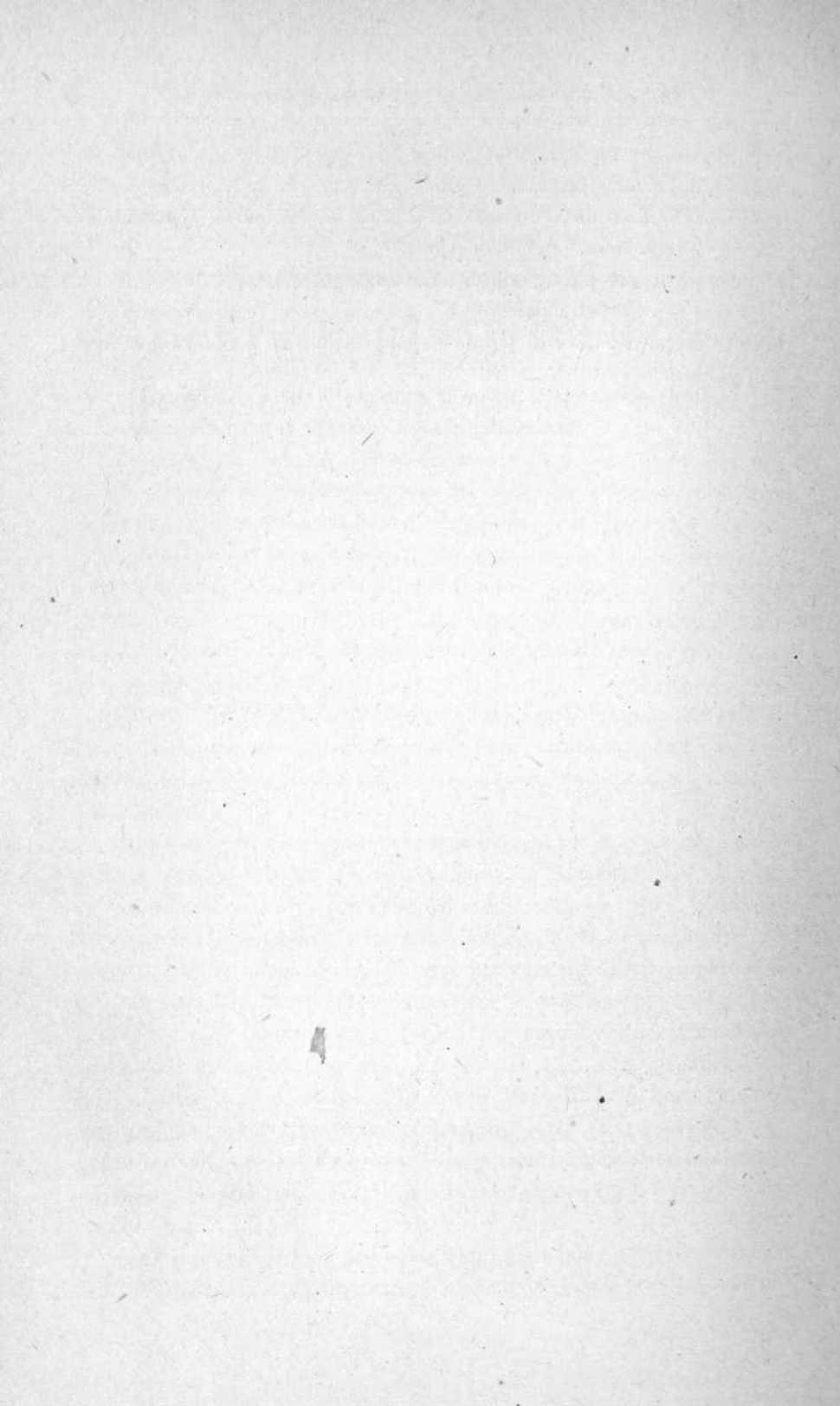
Para terminar, diré que he observado la mayor energía con que es atacado por los halógenos iodo y bromo. En el caso del iodo la reacción es mucho más viva con el metal modificado que con el ordinario: con éste se nota que hay combinación por volverse amarillos los gránulos de aluminio cuando se les echa una escamita de iodo; pero si se trata del aluminio activo inmediatamente se produce una enérgica reacción, se eleva la temperatura, volatilizándose el iodo en parte y la masa, que toma color verdoso, da, tratada por agua, una disolución que, filtrada, tiene color rojo, debido en parte al iodo, pues se decolora mucho al tratar por cloroformo; además, esta disolución que, como todas las de sales de aluminio, presenta reacción ácida por la hidrólisis, da todas las reacciones del metal por haberse formado ioduro aluminico.

Si el aluminio se ha lavado por éter después de activado, al echar el iodo prodúcese asimismo ataque violento, llenándose el tubo de en-

sayo de densos vapores amarillentos y las paredes de gotas rojas, debidas quizá a iodo disuelto en éter; una gota de agua aviva la reacción, cosa que también ocurre con el aluminio ordinario, aunque la reacción es muchísimo menos enérgica.

Con el bromo pueden observarse análogos efectos.

Éstas son las principales observaciones que he realizado sobre este curioso metal modificado y que expongo aquí sin pretensión de ningún género.



UN PROCEDIMIENTO ELECTROLÍTICO PARA DETERMINACIONES CUANTITATIVAS DE NÍQUEL

POR

D. EDUARDO GARCIA RODEJA

CATEDRÁTICO DEL INSTITUTO DE JEREZ DE LA FRONTERA

(Sesión del 20 de Octubre de 1915.)

Al introducir unas ligeras modificaciones en la determinación electrolítica del níquel, simplificando los procedimientos que de ordinario suelen indicarse en los tratados clásicos de Análisis, no pretendemos más que dar algunas facilidades para la práctica de dicha operación, las cuales, en casos particulares, podrán alcanzar, quizá, alguna importancia por la supresión de útiles y accesorios de precio relativamente elevado, sin los cuales hemos trabajado nosotros con resultado satisfactorio.

La gran importancia que buen número de aleaciones de níquel tienen hoy día en la industria, hace que el problema de la determinación cuantitativa del metal en aquéllas sea de mucha trascendencia, y no deben, por tanto, desdeñarse todas aquellas mejoras que en los métodos de dosificación del mismo se introduzcan, destinados a hacerlos más cómodos o más económicos.

Los procedimientos comúnmente indicados para la valoración de este metal son: al estado de NiO , al estado metálico por electrolisis y el moderno de Tschugaeff y Brunck al estado de dimetilgloxima de níquel.

El primer procedimiento da resultados bastante exactos, pero tiene el inconveniente de que el NiO arrastra siempre algo de álcali y de SiO_2 ,

necesitándose, por consiguiente, purificarle de dichas sustancias, con lo cual resulta algo engorroso (1).

El de la dimetilglioxima es muy buen método y de mucha exactitud: yo lo he utilizado para valorar la solución de Ni empleada en mis investigaciones.

Pero, indudablemente, el más rápido y de mejores resultados es el electrolítico. Las condiciones en que se encuentra el electrolito, así como las de la corriente eléctrica, varían mucho, según los autores, siendo indudablemente el Ni uno de los metales que más se ha estudiado desde este punto de vista.

El método de Fresenius y Bergmann, operando en solución amoniacal y en presencia del sulfato amónico, es de los que da mejores resultados. Wortmann añade a la sal de níquel, en solución, ácido tartárico o ácido cítrico y un exceso de carbonato sódico, si bien entonces el depósito puede contener vestigios de carbono.

Foregger agrega carbonato amónico a la solución de SO_4Ni , y después de diluir en agua, electroliza a 60° . C̄etel emplea un procedimiento análogo al de Fresenius, pero añadiendo ClNH_4 a la solución de Cl_2Ni , en vez de agregar $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ a la disolución de SO_4Ni , y opera también en presencia de NH_3 libre. Smith utiliza una disolución de sal de níquel, a la que agrega un exceso de CNK en presencia de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$. Y, por último, Campbell y Andrews, Thiel y Schumann, etc., han utilizado con buen resultado electrolitos preparados de diversos modos (2).

Sabido es que el empleo del ánodo rotatorio introducido en el electroanálisis por Exner (3), dando mayor homogeneidad al electrolito y permitiendo el empleo de corrientes de mayor intensidad y voltaje, ha simplificado en muchísimos casos la precipitación de metales por vía electrolítica, permitiendo depositar, en tiempo que no excede a veces de cinco a diez minutos, cantidades de metal comprendidas entre 0,1 y 0,2 gr., y para las cuales se hubieran necesitado tres o cuatro horas, utilizando los métodos ordinarios.

Smith, en su obra ya citada, indica las condiciones de tiempo, vol-

(1) Treadwell: *Analyse Quantitative*; 2º tomo, 119 (1912).

(2) Edgar Smith: *Electro-Analysis*; Fifth édition, 129 (1912).

(3) *Am. Chem. Soc.*, xxv, 896.

taje, intensidad, etc., para los casos en que, utilizando dicho ánodo rotatorio, se trabaje en presencia de sulfato, de acetato, de lactato o de formiato amónico y esté la solución fuertemente amoniaca. También hace notar la frecuente formación de peróxido en el ánodo, y recomienda para evitar esta contingencia, bien agregar más hidrato amónico, o bien, si se trabaja en solución ácida, bajar la intensidad de la corriente al final de la precipitación, aumentándola luego otra vez, al cabo de nueve minutos, o, por último, añadir al electrolito unas gotas de una mezcla formada por 5 c. c. de glicerina, 45 c. c. de alcohol y 500 c. c. de agua.

Nosotros hemos trabajado muchas veces durante el curso de Electroanálisis que, bajo la dirección del profesor D. Julio de Guzmán, seguimos en los Laboratorios de Investigaciones Físicas de Madrid, en las condiciones siguientes:

Para un volumen total de unos 60 c. c. agregábamos a la disolución de cloruro o sulfato de níquel, 5 gr. de $\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2$ y luego 1 gr. de $\text{SO}_3 \text{Na}_2$, añadiendo, por último 10 c. c. de NH_3 , de $D = 0,92$. El sulfito tenía por objeto evitar la peroxidación en el ánodo, fenómeno del cual hemos hablado antes, indicando los remedios propuestos por Smith para evitarlo.

Empleábamos electrodos de platino, con ánodo rotatorio. No detallamos el aparato, por hallarse su descripción en los tratados especiales; en la Exposición verificada con motivo de este Congreso puede verse el modelo de soporte que utilizábamos, construido en los Laboratorios de Automática para los de Investigaciones Físicas.

La corriente la producían dos acumuladores puestos en serie, y en el circuito intercalábamos una resistencia graduable y un amperímetro. De esta manera, empleando corrientes de intensidad próxima a un amperio, se consigue electrolizar en unos cuarenta minutos hasta 0,3 gr. de Ni; forzando algo más la corriente, hasta 2 y 3 amperios, hemos llegado a depositar 0,4 gr. de Ni en menos de veinticinco minutos, con buenos resultados en la pesada, puesto que el error era sólo de 4 por 1.000, referido al níquel contenido en la solución, pero entonces el depósito es algo mate y no completamente brillante, de aspecto de platino, como en el caso de utilizar corrientes inferiores a un amperio.

Este procedimiento da muy buenos resultados y es de gran exac-

titud, sobre todo si el lavado se verifica con agua recién hervida y rápidamente, pues si no se llegan a disolver pequeñas cantidades de níquel.

Además, la adherencia del metal precipitado es excelente y su aspecto hermoso, distinguiéndose con dificultad del platino.

Pero la necesidad de emplear soportes especiales con su motor correspondiente, con objeto de obtener la rotación del ánodo, lo cual supone una instalación especial y el uso de aparatos más o menos costosos, y el tener que utilizar electrodos de platino que, dado el precio que alcanza este metal, tienen un valor muy elevado, me indujeron a introducir en el método alguna modificación que lo hiciese más económico y practicable en cualquier caso.

Para ello he substituído los electrodos de platino, por un cátodo de cobre y un ánodo de hierro pasivo, fijo, es decir, sin agitación, utilizando directamente la corriente de dos acumuladores en tensión, sin emplear resistencia ni amperímetro, pues los excelentes resultados obtenidos siempre con el empleo de dos acumuladores asociados en serie, sin cuidarse para nada de regular la intensidad de la corriente, hacen inútil el empleo de dichos accesorios.

Las condiciones del electrolito, que luego indicaremos, son casi las mismas descritas en el método ya citado.

El Sr. Guzmán Carrancio, en varias notas publicadas en los *Anales de la Sociedad Española de Física y Química* (1) y en una brillante conferencia pronunciada en este Congreso, ha dado a conocer el empleo del cátodo de cobre en electroanálisis, describiendo su forma, uso y ventajas. Omitimos, pues, su descripción y manera de utilizarlo.

El inconveniente mayor que presenta este cátodo es la dificultad de limpiarle, en la mayoría de los casos, del depósito metálico adherido, sin atacar el cobre. Sin embargo, como pueden verificarse gran número de precipitaciones sobre el mismo cátodo sin que deje el depósito de ser muy adherente y brillante, resulta muy económico, dado el insignificante coste de la tela de cobre empleada en su confección.

A. Thiel y Ulke han dado a conocer la aplicación del ánodo de hierro a las determinaciones electroanalíticas.

El ánodo de hierro por mí empleado consiste únicamente en un

(1) Guzmán: *An. Soc. Esp. F. Q.*, XII, 297 (1914), y XIII, 289 (1915).

pedazo de acero de unos 35 cm. de longitud y 2 mm. de grueso, que se limpió primero en papel de lija y después se puso rojo en la lámpara de esmaltador, para que sufriendo el recocido se dejase doblar fácilmente en la forma indicada en el dibujo adjunto; la parte doblada tenía la altura suficiente para quedar sumergido en el electrolito y una anchura tal, que no llegase a tocar al cátodo que lo rodeaba. Por el vástago superior se sujetaba a un borne del soporte, por donde recibía la corriente eléctrica.

Con objeto de hacerlo pasivo se sumergió en $\text{NO}_3 \text{H}$ de $D = 1,48$, teniéndole un rato dentro del ácido y lavándole después con agua ordinaria y con destilada. Al final de cada operación se encontraba el ánodo recubierto de una ligerísima capa de óxido de hierro, que antes de empezar la operación siguiente se separaba con papel de lija e introduciendo de nuevo en ácido nítrico concentrado y lavando después con agua.

La corriente era producida por un par de acumuladores dispuestos en tensión, conforme ya he indicado, y cuyos bornes libres comunicaban directamente por medio de alambres conductores con los electrodos, sin intercalar resistencias ni aparatos de medida. Los acumuladores empleados fueron unas veces de la marca Tudor, tipo B I, capacidad 20 amperios-hora, y otros de marca alemana, tipo Vt Cd. En ambos casos, y a pesar de no utilizar resistencia intermedia, marchaba muy bien la precipitación, pues si bien había un gran desprendimiento de burbujas, no llegaba a haber proyecciones y al depósito obtenido era perfectamente adherente y poseía un hermoso brillo. Empleando un solo acumulador no se producía depósito alguno, por no poseer suficiente diferencia de potencial.

El tiempo que tardaba en verificarse el depósito total para cantidades de níquel próximas a 0,2 gr., oscilaba entre treinta y cinco y cincuenta minutos; se ensayó calentando el electrolito, en cuyo caso se obtenía una ligera economía de tiempo, pero la reacción era entonces sumamente violenta y el desprendimiento de burbujas muy grande, llegando a ocasionar la proyección de partículas líquidas, por lo que se desistió de calentar, ya que era innecesario.

El níquel se empleó al estado de sulfato, disolviendo en agua una cantidad de esta sal pura, exenta de cobalto, de la casa Kahlbaum, de modo que resultase a una concentración aproximada de 0,2 gr. de

metal en 10 c. c. de la disolución, y pesamos cuidadosamente la disolución, que guardamos en frasco bien tapado.

Empleamos en nuestro trabajo tres soluciones diferentes de SO_4Ni que valoramos por el método ya citado de la dimetilglioxima de níquel, siguiendo las prescripciones de Treadwell (1).

La técnica seguida en la electrolisis era la siguiente:

Empezábamos tomando aproximadamente 10 c. c. de la solución, que pesábamos al miligramo en un vaso; de este modo referíamos los resultados al peso y no al volumen, lo cual da más exactitud. Para ello habíamos pesado previamente la disolución recién preparada como ya dije. Disolvíamos en el mismo vaso 5 gr. de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, 2 gr. de SO_3Na_2 y 15 c. c. de NH_3 , y luego añadíamos agua hasta un volumen total de unos 100 c. c. Como se ve, la composición del electrolito es casi la misma que cuando utilizábamos el ánodo rotatorio, con la diferencia de emplear aquí mayor cantidad de sulfito y amoníaco.

Introducidos los electrodos en el vaso, dábamos paso a la corriente eléctrica, y al cabo de un rato de estar decolorado el líquido, que al principio tenía un fuerte y hermoso color azul, reconocíamos si la precipitación había sido completa por el procedimiento de cata, tomando una pequeña porción del líquido con una pipetita, y reconociendo el níquel por la dimetilglioxima. Cuando ésta no daba precipitado rosado, ni siquiera coloración amarilla, se daba por terminada la electrolisis y se procedía a lavar con bastante agua y mediante sifón, sin interrumpir la corriente. Se cortaba después ésta, se lavaba el cátodo con alcohol, se mantenía durante diez minutos a unos 110° en la estufa y se dejaba enfriar otros diez en el desecador, procediéndose entonces a la pesada.

Este trabajo, que empezamos en los Laboratorios de Investigaciones Físicas de Madrid, fué terminado en el de Química general de la Universidad de Valladolid.

La novedad de este método consiste, pues, en la asociación del ánodo de hierro pasivo y el cátodo de cobre, empleados ya aisladamente por otros autores. Los excelentes resultados obtenidos en todos los casos nos han permitido trabajar sin aparatos para regular y medir la corriente eléctrica, quedando así sumamente simplificada la electrolisis.

(1) Treadwell: *Chimie Analytique*, II, 119 (1912).

En el cuadro adjunto damos a conocer los resultados obtenidos, expresando el peso de Ni que contenían 100 gr. del disolvente; el peso de ésta que se empleó en cada determinación; el de níquel que se encontró; el mismo referido a 100 de solución, y el error de éste, por exceso o por defecto, sobre el níquel contenido realmente. Por último indicamos la duración de la electrolisis, hasta no encontrar nada de níquel por la dimetilglioxima. La última columna la dedicamos a algunas observaciones en aquellos casos en que nos apartamos algo de lo descrito anteriormente.

Peso de Ni contenido en 100 gr. de solución	Peso de solución empleado	Peso de Ni encontrado	Ni % de solución encontrado	Error referido al Ni contenido en la solución	Duración	OBSERVACIONES
2,215 gr.	10,560 gr.	0,2328 gr.	2,204 gr.	+ 5 ⁰ / ₁₀₀	60 mm.	»
íd.	10,570 »	0,2348 »	2,220 »	+ 2 ⁰ / ₁₀₀	35 »	Calentando a 70°
íd.	10,596 »	0,2343 »	2,210 »	- 2 ⁰ / ₁₀₀	23 »	Idem Ánodo bastante oxidado
0,924 gr.	19,890 »	0,1842 »	0,926 »	+ 2 ⁰ / ₁₀₀	35 »	»
íd.	20,193 »	0,1858 »	0,920 »	- 4 ⁰ / ₁₀₀	50 »	Sin emplear sulfito
1,772 gr.	10,448 »	0,1864 »	1,784 »	+ 7 ⁰ / ₁₀₀	50 »	»
íd.	10,437 »	0,1839 »	1,762 »	- 7 ⁰ / ₁₀₀	40 »	»
íd.	10,435 »	0,1848 »	1,771 »	- 0,5 ⁰ / ₁₀₀	45 »	»

ESTUDIO COMPARATIVO DE ALGUNOS MÉTODOS DE VALORACIÓN DE VANADIO EN LOS FERROVANADIOS

POR EL DOCTOR

D. VICENTE GARCÍA RODEJA

CATEDRÁTICO DE FÍSICA Y QUÍMICA DEL INSTITUTO DE OVIEDO

(Sesión del 21 de Octubre de 1915.)

I.— Aplicaciones del vanadio.

Al empezar otro trabajo (1), llamaba la atención sobre la importancia que ha adquirido el vanadio, y decía que las mayores aplicaciones las encuentra en la obtención de sus aleaciones, aunque también se utiliza en otros muchos usos (2).

Las propiedades que el vanadio comunica a los aceros se deben a que este elemento se apodera del carbono combinado con el hierro. Eleva el límite de ruptura y la elasticidad más aprisa que ningún otro elemento, y disminuye la dilatación y contracción también en términos menos extensos que los otros cuerpos, y la influencia máxima se obtiene, según Guillet (3), para 0,7 a 1 por 100 de V, pero para cantidades más débiles su acción es aún muy sensible. Arnold ha estudiado detenidamente las relaciones químicas y mecánicas entre el hierro, el vanadio y el carbono (4).

(1) «Estudios analíticos acerca del vanadio». *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, de Madrid; Junio 1914.

(2) Las aplicaciones farmacéuticas que se encontraban desparramadas en una vasta bibliografía han sido reunidas por H. Manz, *Pharm. Zentralhalle*, de Munich, XLIV, 1095.

(3) *C. R.*, CXXXVIII, 367 (1914).

(4) Reunión anual del «Iron and Steel Institute»; Londres, 9 y 10-V, 1912. (*Chem. Zeit* (1912), 615.

Los aceros al vanadio se utilizan en el blindaje de los buques de guerra, en la fabricación de balas, torpedos, en la de taladradores, limas y, en general, en todas las piezas que han de sufrir rozamientos, como son algunas de las que constituyen las maquinarias de los automóviles. Es, pues, sumamente interesante el análisis de las aleaciones de vanadio y, en especial, de los ferrovanadios.

II.—Resumen de los trabajos sobre análisis de ferrovanadios.

El comercio vende el vanadio al estado de ácido vanádico o de ferrovanadio.

Entre los últimos trabajos referentes al análisis del ácido vanádico comercial (llamando así al anhídrido vanádico V_2O_5), es digno de mención el de Chesnau (1), director del Laboratorio de Ensayos de la Escuela de Minas de París, que dice que el producto comercial suele contener de un 15 a 20 por 100 de impurezas.

Los artículos publicados referentes a la dosificación de vanadio en el ferrovanadio son numerosísimos, y se puede asegurar que es la parte más extensa de la moderna bibliografía sobre el vanadio.

Entre los muchos procedimientos publicados, deben desecharse los de Blair, Arnold y Nicolardot, que no dan resultados satisfactorios, según el tratado de análisis de Fresenius (2), del mismo modo que los de Ledebur y Pozzy-Escot, que tampoco son buenos, según Bécker (3). Mennike (4) cita entre los recomendables los de Deiss y Leysath, Bleeker, Saboulay, Piñerúa (5), Demarest, Cain y Hostetter y el de Slavik (6).

Posteriormente al tratado de Mennike se han publicado, entre otros métodos, los de Mc. Cabe (7), que determina colorimétricamente

(1) *An. Chim. analyt.*, xviii, 109 (1913).

(2) *Traité d'Analyse chim. quant.*, 8.^a ed. fran. par L. Gautier, II, pág. 290 (1909).

(3) *An. Chim. analyt.*, xviii, 285 (1913); *de Stahl und Eisen* (1912), 1876.

(4) *Die quant. Untersuchungs methoden des Mo, V und W.*; Berlín (1913), pág. 95.

(5) *Chem. Zeit* (1909), 122, y *R. de la R. Ac. de Ciencias*, vii, 160 (1909).

(6) *Chem. Zeit* (1912), 171, y *An. Soc. Española de F. y Q.* (1912). Rev., 129.

(7) *Chem. Zentralbl.*, II, 1.519 (1913).

te con agua oxigenada el vanadio en presencia del hierro. El de Wright (1), para la determinación rápida de Mn, V y Ti en el acero. El electrolítico de H. Köning (2), para determinación de Ti y V en sus aleaciones con Fe, y el volumétrico de Attack (3) cuando se encuentran juntos el Cr, V y Fe.

En el estudio que estoy realizando sobre las aplicaciones analíticas del reactivo conocido con el nombre de *cupferrón*, y sobre el cual van publicadas en diversas revistas (4) algunas notas, he encontrado que la sal amónica de la nitrosofenilhidroxilamina precipita el vanadio, como lo hace con el hierro, reacción que es cuantitativa sólo en determinadas circunstancias, especificadas en las citadas notas. Pero así como el precipitado formado por el hierro es insoluble en medio amoniacoal, el formado por el vanadio se disuelve en los líquidos alcalinos, lo que hace suponer la posible separación de dichos elementos precipitándoles con *cupferrón* y tratándoles posteriormente con amoniaco. Antes de emprender este estudio he tenido necesidad de hacer el análisis de varias muestras de ferrovanadio, escogiendo los métodos de Piñerua, entre los que exigen la fusión del material, y el de Slavig, entre los que no exigen esta operación.

El estudio de recientes críticas sobre los inconvenientes de los métodos de fusión y de las dificultades y errores de algunas volumetrías, así como los datos experimentales que he reunido al hacer uso de los procedimientos analíticos indicados, me han conducido a algunas conclusiones que expondré en este trabajo.

III.—Obtención industrial de ferrovanadios.

Por ser de interés grande para el analista el conocer la procedencia de los productos que analiza por facilitar la investigación de las impurezas que puedan acompañarles, indicaré ligeramente los minerales de los cuales se extrae el vanadio.

(1) *Chem. News*, cviii, 248 (1913), y *Chem. Zentralbl.*, I, 188 (1914).

(2) *Chem. Zentralbl.*, I, 1376 (1914).

(3) *Chem. Zeit.*, I, 1376 (1914).

(4) *Rev. de la R. Ac. de Ciencias*, de Madrid (l. c.); *An. de la Soc. Esp. de Fis. y Quím.*, xii, 305 y p. 379 (1914) y *Revista de Farmacia*, iii, 52 (1915).

Uno de los minerales más apreciados de vanadio es la carnotita, que es un vanadato de uranio y potasio. Se extrae del mismo, además del vanadio, el uranio que contiene, así como su inseparable compañero el *radio*. Una casa del Colorado (Estados Unidos de Norte América) gana 20 dólares por tonelada de mineral, pagado de 50 a 60 dólares (1).

Los yacimientos peruanos de patronita son hoy la fuente más abundante de vanadio. Contiene el mineral 60 por 100 de azufre y un 20 por 100 de metal (2). Antes, la mayor parte del vanadio provenía de los yacimientos de carnotita del Colorado y de Utah (Estados Unidos) y de las minas de vanadinita de Santa Marta (Badajoz, España), y una menor cantidad de los carbones de Mendoza (Argentina) (3). También la roscoelita (óxido de V) es empleada en la obtención del metal.

En la mayor parte de los casos se transforman los minerales de vanadio en vanadato de hierro, el cual es reducido al estado de ferrovandio mediante la acción del carbón en el horno eléctrico. Así la «Vanadium Ayllons C^o» tiene instalada en Newmire (Colorado) una fábrica que transforma el vanadio de la roscoelita en un compuesto de Fe y Na y luego lo manda a las fábricas que utilizan la energía de las cataratas del Niágara (Niagara Falls), donde sufre la reducción eléctrica obteniéndose un ferrovandio de 25 a 27 por 100, que no contiene más que un 2 por 100 de impurezas (4).

Otro procedimiento industrial para obtener el ferrovandio es reducir el ácido vanádico comercial por *aluminotermia* mediante la *termita* (5). La industria produce anualmente muchas toneladas de ácido vanádico, el cual se utiliza en la fabricación del ferrovandio que, a su vez, sirve para la fabricación de aceros al vanadio y de otras aleaciones vanadíferas.

(1) Sigfried Fischer (24 asamblea de la Amer. Electro Chem. Soc.): *Chem. Zeit.* pág. 785 (1914).

(2) Robert M. Keeney: *Chem. Zeit.*, pág. 785 (1914).

(3) J. Cabanach: *An. Ch. an.* XIII, pág. 286 (1908).

(4) *Chem. Zeit.*, pág. 1261 (1907).

(5) Es demasiado conocida la aplicación que Goldsmidt ha hecho de las propiedades reductoras del aluminio para que nos detengamos en esta cuestión; pero no está de más que indiquemos que si el anhídrido vanádico se reduce bien con la *termita*, no le ocurre lo mismo con el aluminio solo, pues para

Existen muchos métodos para la extracción del vanadio de sus compuestos, y entre los más recientes citaremos como los más importantes los patentados en los Estados Unidos de América, de Bleeker (1), S. Fischer (2) y Byramji D. Saklatwalla (3).

IV.—Métodos de Piñerúa y Slavig para dosificar vanadio.

Método de Slavig.—Su fundamento es el siguiente: Disuelto en ácido nítrico el ferrovanadio se expulsa el nítrico, se trata el residuo por ácido clorhídrico y se evapora repetidas veces, con lo cual se verifica la reducción del vanadio que pasa de penta a tetravalente, desprendiéndose cloro; el hierro permanece al estado de compuesto férrico. Por medio de una volumetría con permanganato (previa adición de ácido fosfórico) pasa de nuevo el vanadio al estado pentavalente.

La manera de operar es la siguiente (4):

0,5 gr. de la liga se disuelven en 15 ó 20 c. c. de ácido nítrico de $D = 1,20$ en un vaso de precipitar, se evapora a sequedad, se calcina ligeramente, se trata por poco ácido clorhídrico concentrado y de nuevo se evapora. Esta evaporación se repite dos o tres veces. Después se trata otra vez con ácido clorhídrico, se añaden 3 c. c. de ácido sulfúrico (1 : 2) y evapora hasta que el ácido clorhídrico esté por completo expulsado y salgan vapores de ácido sulfúrico. Después de enfriamiento se trata el residuo con agua y calienta hasta que todo esté claramente disuelto, se lava sobre un vaso de precipitado o un Erlenmeyer, se añaden 30 c. c. de ácido fosfórico de $D = 1,30$, se diluye hasta 500 ó 700 c. c., se calienta y valora dicha solución con permanganato potásico hasta coloración rojiza permanente.

obtener el vanadio puro se reduce el anhídrido vanádico con el llamado *metal mixto* que es una mezcla de metales de las *tierras raras* (que proviene del tratamiento electrolítico del residuo obtenido después de separar el cerio y el torio y está formado principalmente por lantano). El metal mixto reduce más enérgicamente que el aluminio.

(1) *Chem. Zeit.*, pág. 311 (1912).

(2) *Chem. Zeit.*, pág. 380 (1913).

(3) *Chem. Zentralbl.*, pág. 391 (1914).

(4) *Chem. Zeit.*, pág. 171 (1912).

Método Piñerúa.—Se funda como todos los métodos de fusión en que al hacer sufrir al ferrovandio una fusión oxidante alcalina se transforma el hierro en óxido férrico y el vanadio en vanadato alcalino; por tratamiento con agua se disuelve éste y queda insoluble aquél. El fundente empleado en este caso es el *bióxido de sodio*. Para valorar el vanadio disuelto bajo forma de vanadato, se hace en este método por medio de reducción con gas sulfuroso y alcohol y posterior volumetría con permanganato potásico.

He aquí cómo lo describe su autor (1):

Se funde el mineral porfirizado o el material vanadífero reducido a polvo muy fino (0,5 a 1 gr.) con siete a ocho veces su peso de *bióxido de sodio* perfectamente seco y puro, manteniendo en fusión la mezcla a la temperatura del rojo durante quince a veinte minutos. Después de fría la masa se somete ésta a la acción del agua hirviente y se separa el residuo insoluble mediante filtración, lavando cuidadosamente sobre el filtro. El filtrado alcalino se acidifica con ácido sulfúrico, se agrega alcohol y, sin separar el precipitado (si lo hubiera), se hace pasar por el líquido una corriente de anhídrido sulfuroso hasta que tenga olor fuerte a este gas. Conviene prolongar la acción del gas reductor durante bastante tiempo, sobre todo si el material analizado contiene arsénico. Luego se filtra —si es necesario— el líquido *azul* resultante, y se elimina por la acción del calor el alcohol y el gas sulfuroso que tiene disuelto, favoreciendo *al final* la expulsión de dicho gas reductor mediante una corriente de gas carbónico. Se valora por fin volumétricamente mediante una solución de permanganato potásico al 1 por 1.000, operando en caliente hasta *matiz rosa* permanente.

El método de Slavig lo he seguido exactamente; del método de Piñerúa me he separado en que no empleaba el alcohol para favorecer la reducción, pues no me encontraba en presencia de arsénico (caso en que el autor lo recomienda especialmente).

He analizado dos muestras de ferrovandio: la primera me la proporcionó el ilustrado comandante de Artillería D. Rafael Casado, a quien doy públicamente las más expresivas gracias. La segunda muestra, con la que he realizado repetidos análisis, se obtuvo, en

(1) *Revista de la Real Academia de Ciencias de Madrid*, pág. 160 (1909).

el laboratorio donde he realizado este trabajo, por aluminotermia (1).

He aquí las ventajas o inconvenientes y precauciones necesarias en cada uno de los dos métodos.

Método de Slavig. Ventajas.—El ataque del ferrovandio se efectúa rápidamente por el ácido nítrico ($D = 1,20$) y, por lo tanto, no hace falta una pulverización esmerada del material, operación que es sumamente difícil en algunos casos por tratarse de materiales duros, que algunas veces tienen gran tenacidad. El procedimiento sirve perfectamente en presencia del cromo, si no existe en una proporción grande.

Este método, que se parece al de Campagne (2), que es el recomendado por Bécker (3) para el caso de aceros al cromovanadio, tiene sobre éste la ventaja de que empleando el ácido fosfórico (4) es mayor la exactitud, pues según Wegelin (5) una gran cantidad de ácido sulfúrico perjudica la exactitud de la determinación.

Inconvenientes y precauciones necesarias.—El procedimiento no es más corto que el método de fusión de Piñerúa, y necesita evaporar cantidades considerables de ácidos, lo cual, aunque se opere bajo campanas de buen tiro, es algo molesto para el operador que tiene que vigilar la evaporación.

La expulsión del ácido clorhídrico debe realizarse con precaución, pues como la reducción de los compuestos de pentaóxido de vanadio a compuestos de tetraóxido se verifica con desprendimiento de cloro, aun evaporando en baño de maría hay que guardar las precauciones para evitar las pérdidas que lleva inherentes el desprendimiento abundante de burbujas en un líquido, más siendo concentrada la solución.

Pero estos inconvenientes son insignificantes si se tiene en cuenta el siguiente: El ácido vanádico forma en presencia del ácido clorhídrico un oxiclورو que es sumamente volátil. Ephrain ha comprobado

(1) Mi querido maestro el Dr. Luna da cuenta, en una nota, de los trabajos que ha realizado sobre aluminotermias en pequeña escala, y en una de ellas se obtuvo la citada muestra.

(2) *Analyse Ch. quant. Fresenius*, II, pág. 290.

(3) *An. Chim. an.*, XVIII, pág. 285, 1913. (*De Stahl und Eisen*, pág. 1876, 1912.)

(4) Rohengofer dice (*Chem. Zeit.*, pág. 355, 1912) que ésta es la única modificación que introduce el método de Slavig.

(5) *Chem. Zentralbl.*, I, 703, (1914). (*De Ztschr. f. an. Chem.*, LIII, 81.)

que dicha pérdida puede llegar a 1,75 por 100. Auerbach y Lange (1) han demostrado que precipitando con nitrato mercurioso una mezcla en partes iguales de cloruros y vanadatos se puede perder hasta un 20 por 100 del V_2O_5 en la calcinación del precipitado.

Para evitar la volatilización proponen Otto Wilms y Paul Fischbach (2) que se añade ácido sulfúrico después de la disolución del ferrovanadio, con lo cual se favorece la expulsión del nítrico y se evita la pérdida del oxiclورو, porque el oxisulfato formado no es volátil. La adición del ácido clorhídrico debe hacerse después de enfriarse el ácido sulfúrico en cada operación.

Método de Piñerúa. Ventajas.—Mayor exactitud del método. Gran rapidez, principalmente si se efectúa el lavado del precipitado de óxido de hierro por decantación, en vez de hacerlo en el mismo filtro, pues siendo gelatinoso tarda mucho en filtrar el líquido si se pasa todo el precipitado al filtro.

Precauciones necesarias e inconvenientes.—La inflamabilidad del bióxido de sodio en contacto de sustancias orgánicas, su rápida delicuescencia y alteración en presencia del aire hacen que se necesiten guardar algunas precauciones en la conservación y manejo del reactivo.

El crisol de porcelana en que se efectúa la fusión es rápidamente alterado y sirve para pocas determinaciones. Es necesario practicar la fusión tapando el crisol, para evitar proyecciones, bastante considerables en algunos casos.

La expulsión del gas sulfuroso debe ser cuidadosa, debiéndose prolongar algo la ebullición y paso del gas carbónico.

La pulverización del mineral debe ser llevada lo más lejos posible por los medios mecánicos (como en todos los métodos por fusión), bajo pena de tener que realizar una nueva fusión del precipitado existente, después de tratar por agua el residuo fundido, para atacar parte del material que no ha sido oxidado. Sin embargo, como la oxidación se realiza en un medio mucho más enérgico y fuertemente alcalino, el ataque se verifica en mejores condiciones que en los demás métodos de fusión.

(1) *An. Chim. analyt.*, xviii, pág. 203 (1913).

(2) *Chem. Zentralbl.*, I, pág. 1376 (1914). (*De Sthal u. Eisen*, xxxiv, pág. 417.)

En el caso que exista cromo en el ferrovanadio se forma cromato, que se disuelve y es reducido por el gas sulfuroso y oxidado de nuevo por el permanganato potásico, dando resultados demasiado elevados.

CONCLUSIONES

A pesar de que muchas revistas extranjeras han ponderado el método de Slavig, por ser uno de los más rápidos, debemos hacer constar que el método del profesor español Piñerúa ofrece gran exactitud y mayor rapidez en el caso de fácil pulverización del material y de no existir cromo, y por esto le vemos citado en la obra reciente del profesor alemán Mennike, entre los métodos recomendables. Quizá las modificaciones de Wilms y Fischbach (*l. c.*) dan mayor exactitud al método de Slavig, pero tuve noticias de ellas cuando ya otras ocupaciones me impidieron seguir este trabajo.

INVESTIGACIONES ULTRAMICROSCÓPICAS

SOBRE

ALGUNOS COLOIDES, CUERPOS SÓLIDOS, GASES Y MICROORGANISMOS

POR EL

P. PEDRO VALDERRÁBANO, S. J.

PROFESOR Y DIRECTOR DEL LABORATORIO BIOLÓGICO Y MICROGRÁFICO
DEL COLEGIO DE SAN JOSÉ, DE VALLADOLID

(Sesión del 21 de Octubre de 1915.)

El ultramicroscopio

Aunque la fabricación de los objetivos microscópicos ha llegado a una perfección casi increíble, permitiendo hacer observaciones sobre los objetos más diminutos, o sea 600 veces menores que los que pueda percibir nuestra vista, la circunstancia de que muchos de estos objetos poseen el mismo índice de refracción que el de los porta y cubre objetos de cristal empleados en la observación, impiden que puedan ser distinguidos por los micrógrafos, quedando, por lo tanto, ignorando su existencia y caracteres.

La iluminación oblicua y en fondo oscuro han sido las que han declarado algunas veces, o por lo menos han hecho sospechar, la existencia de corpúsculos invisibles por transparencia y empleando la iluminación ordinaria en el microscopio.

Estos corpúsculos, denominados «partículas ultramicroscópicas» no reciben este nombre por su extremada pequeñez, puesto que hay otros elementos más diminutos que pueden verse en la observación ordinaria, sino que se les da este nombre porque sólo pueden descubrirse empleando una iluminación especial.

Esta iluminación se obtiene por medio de diferentes aparatos llamados «ultramicroscopios» que, formados por accesorios más o menos

numerosos y adaptados al microscopio, sirven para producir un fondo oscuro en el campo del microscopio, al mismo tiempo que, por la dirección que se imprime a los rayos luminosos, quedan los objetos perfectamente iluminados, y proyectándose sobre el fondo oscuro aparecen a la vista del observador como las estrellas, que, invisibles al día, aparecen claramente al proyectarse durante la noche en la obscuridad de la bóveda celeste, o como las partículas de polvo se perciben claramente cuando un rayo de luz penetra en un recinto oscuro.

Esto es lo que constituye la ultramicroscopia, que, según Castellarnau dice (1) gráficamente, se reduce a utilizar de un modo conveniente la *iluminación en fondo negro*, con objeto de obtener imágenes muy brillantes y que ofrezcan gran contraste, aumentándose extraordinariamente los límites de la visibilidad.

Mas para que aparezcan a la vista estas partículas, es preciso que un haz de luz intensa las ilumine de tal manera que, al reflejar la luz que reciben, queden a su vez convertidas en foco luminoso.

La cuestión de la intensidad de la luz ha de tenerse muy en cuenta, puesto que la cantidad de luz emitida por reflexión es siempre bastante pequeña; de donde resulta que la falta de iluminación conveniente viene a imponer un límite a la visibilidad de los corpúsculos ultramicroscópicos.

Así, pues, deberá elegirse desde luego un foco luminoso muy brillante y se dispondrá de modo que se utilice la mayor cantidad de luz posible, con objeto de iluminar intensamente las partículas que se deseen ver, procurando al mismo tiempo evitar toda luz falsa o parásita, cuyo efecto sería disminuir la obscuridad del fondo sobre el cual deben aquellos destacarse para que puedan distinguirse con la claridad debida, y al efecto, se procurará que ninguno de los rayos del haz luminoso penetre directamente en el objetivo que se emplea para la observación.

En efecto, el éxito de las observaciones, como dice el ya citado eminente micrógrafo Castellarnau, depende en gran parte de que los *ultramicrones* estén vivamente iluminados, concentrando sobre ellos conos de luz intensa del mayor ángulo posible, y de que al mismo

(1) En la nota de la página 115 de su monumental obra *Teoría general de la formación de la imagen en el microscopio*.

tiempo sólo penetren en el objetivo los rayos difractados que forman la imagen, con el objeto de que exista un gran contraste entre ellos y el fondo negro sobre el cual se destacan.

Por la misma causa se evitará iluminar las partículas que no estén bien a foco, y en fin, que en el mismo plano donde las partículas dan imágenes claras y distintas, es preciso que éstas no se hallen demasiado próximas, pues en tal caso vendrían a formar como una especie de nebulosa irresoluble que impediría pudieran apreciarse con la claridad apetecida la cantidad, forma, los movimientos, etc. de las partículas. Tales son las condiciones enunciadas por Siedentopf y Zsigmondi al descubrir su primer aparato ultramicroscópico.

La construcción de este primer aparato data de unos trece años, y se debe a los ya citados autores, quienes, después de diversos tanteos y ensayos, lo fueron perfeccionando y adaptando a las diversas observaciones que con él han realizado, y merced a las cuales se han puesto al descubierto muchos elementos ignorados, y se han sorprendido fenómenos que de otro modo no podrían ni aun sospecharse.

Pero el ultramicroscopio de estos micrógrafos, a causa de los muchos instrumentos accesorios

que sus mismos autores le fueron adicionando, hoy con un objeto y mañana con otro, ha resultado, al fin, un aparato muy complicado y costoso; y si bien todavía parece insustituible para algunas observaciones, es lo cierto que diversos micrógrafos y constructores, y aun posteriormente los mismos Siedentopf y Zsigmondi, han ideado aparatos muy sencillos que casi vienen a llenar el mismo objeto.

No es mi ánimo hacer una descripción de estos aparatos, entre los cuales pueden citarse el de A. Cotton y H. Mouton, y que consiste en un pequeño bloque de cristal tallado en forma de paralelepípedo oblicuo de base rectángula colocado sobre la platina del microscopio (figura 1.^a).

Anterior a éste es el de Siedentopf y Zsigmondi, en el cual el

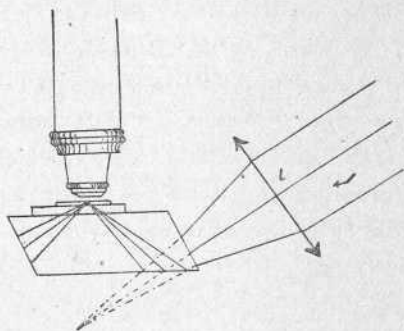


FIG. 1.^a—Ultramicroscopio de A. Cotton y H. Mouton.

haz iluminador y el de observación se cortan en ángulo recto (fig. 2.^a).

Zeiss adoptó, en vez del aparato de estos autores, otras modificaciones para obtener un fondo perfectamente oscuro, bien sea truncando la parte posterior de la lente frontal del objetivo, formando un plano correspondiente a la abertura numérica de 0 a 0,2, el cual está ennegrecido, bien empleando como condensador un objetivo que tenga las mismas condiciones, o bien, por último, empleando, en vez del condensador Abbe, un condensador formado por un espejo parabólico con su correspondiente fondo oscuro (1) (fig. 3.^a).

Este último aparato es análogo a los construídos por Reichert, de Viena, y Leitz, de Weztlar.

Reichert en un principio adoptó el condensador cónico que, aunque algo parecido al condensador parabólico, difiere de éste en que el

haz iluminador tiene que sufrir dos reflexiones, mientras que en aquél sólo sufre una en la curva interior del espejo parabólico. Después, to-

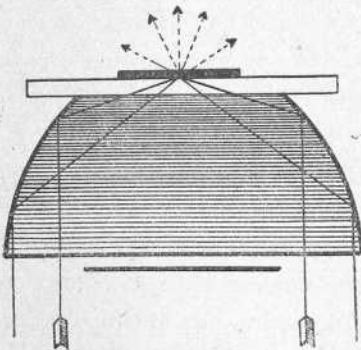


FIG. 3.^a—Condensador parabólico de Zeiss.

mando por base el espejo esférico, empezó a construir diversos tipos de condensadores, hasta llegar al llamado «condensador universal» que reúne grandes ventajas a causa de estar provisto de una especie de revólver con diafragmas de fondo oscuro de diversos diámetros, pudiendo, además, pasar rápidamente de la iluminación ultramicroscópica a la ordinaria, para lo cual en el mismo disco revólver

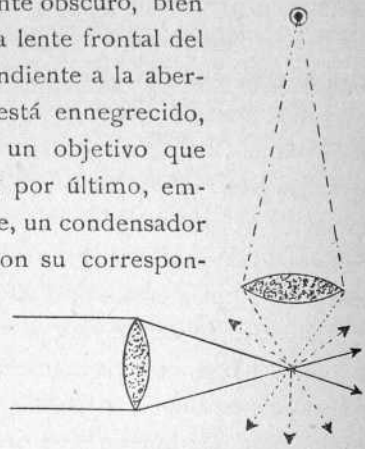


FIG. 2.^a—Esquema de la marcha de los rayos de luz en el ultramicroscopio de Siedentopf y Zsigmondi.

lleva una lente planoconvexa que sustituye al condensador de Abbe, un cristal deslustrado y un diafragma iris. Este aparato, con el cual he

(1) Para la inteligencia de estas diversas disposiciones, véase el catálogo especial de Carl. Zeiss, de Jena, *Ultramicroscopie et Eclairage a fond noir*, 1907.

hecho la mayor parte de mis observaciones y del que me he servido para hacer las fotografías que ilustran el presente trabajo, es sumamente cómodo: únicamente hay que tener mucho cuidado en que su centrado sea perfecto, pues de lo contrario las imágenes salen deformadas. Para ponerlo bien a centro se emplea un objetivo y un ocular débiles, y cuando en el campo del microscopio, en el cual para esta operación no debe estar puesto el portaobjetos ni preparación alguna, se ve un círculo luminoso, se procurará, valiéndose de los tornillos de presión que sirven para fijarlo a la platina del microscopio, que dicho círculo ocupe lo más exactamente que sea posible el centro del campo de observación. Un modelo construido últimamente lleva en su cara inferior dos pequeños vástagos que, al introducirse en los orificios en que se fijan las pinzas de la platina, queda el aparato perfectamente centrado. Esto, entiéndase, si se emplean microscopios del mismo constructor, o sea de Reichert.

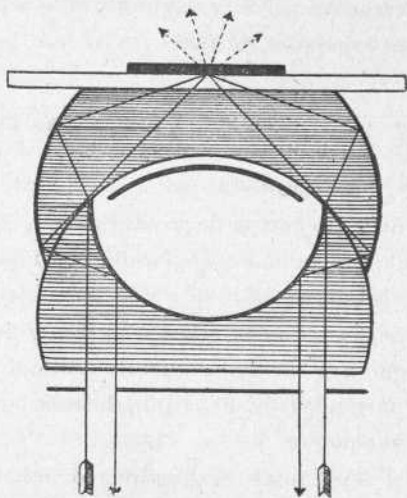


FIG. 4.^a—Condensador cardioide de Zeiss.

Del condensador de Leitz sólo diré que no he trabajado con él, pero, a juzgar por los dibujos esquemáticos que de él he visto, me parece tiene los mismos inconvenientes que el *condensador cónico* de Reichert, puesto que la luz tiene que sufrir diversas reflexiones. Es también una especie de *condensador* que sustituye al de Abbe.

Recientemente, la casa Zeiss, de Jena, ha construido un nuevo aparato llamado *condensador cardioide* (fig. 4.^a); pero su centrado y enfoque son más delicados, y es mucho más sensible a las diferencias de espesor de la lámina portaobjetos. Tiene, además, el inconveniente de que, para utilizar toda su eficacia, es preciso emplear la luz de un arco voltaico, juntamente con una cámara en cuarzo y un objetivo especial, destinado al examen de los coloides más finos.

Con esta combinación especial y algunos otros accesorios el condensador «cardioide» forma el llamado ULTRAMICROSCOPIO CARDIOIDE,

que, según la noticia de la casa Zeiss (1), es veinte veces más luminoso que el primer ultramicroscopio modelo de Siedentopf-Zsigmondi, y sobre todo mucho más sencillo.

Hecha esta brevísima reseña de los aparatos ultramicroscópicos de uso más corriente, y dejando a un lado la descripción y aun la enumeración de los empleados para la observación de las partículas ultramicroscópicas en los diversos estados de las sustancias coloidales, pasaremos a hacer algunas indicaciones previas sobre la naturaleza y propiedades de éstas.

Los coloides.

Indicamos al principio de este trabajo que, entre los instrumentos más preciosos de investigación, debía contarse el ultramicroscopio, puesto que con él pueden estudiarse las partículas que escapan a la visibilidad obtenida con los objetivos y oculares microscópicos más perfeccionados; pues si el límite de visibilidad microscópica puede llegar a 3 diezmilésimas de milímetro, el ultramicroscopio permite ver partículas de una millonésima ($\mu\mu$) de milímetro, de diámetro o tal vez menor.

Así, pues, el ultramicroscopio ha permitido demostrar que en último análisis todo en la Naturaleza, el animal, el vegetal y el mineral están reducidos a partículas *ultramicroscópicas* o *amicroscópicas* sumamente móviles, en general aisladas o agrupadas, caracterizando lo que se llama estado *coloidal*. Pero téngase en cuenta que la partícula coloidal está a su vez formada por otras más pequeñas todavía, cargadas de electricidad y designadas por los autores con el nombre de *micelas*, o más comúnmente, de *iones* y de *electrones*.

Al hacer el célebre físico Crookes sus famosas experiencias sobre la electricidad, llegó a inferir por ellas que existía un cuarto estado de la materia que él denominó *ultragaseoso* o *radiante*. Pero la denominación de *cuarto estado* de la materia parece puede aplicarse con más propiedad al estado coloidal, puesto que éste viene a ser como otro estado intermedio entre el mineral, el metaloide o el metal, y el protoplasma celular, constituido por materia proteica o albuminosa y dota-

(1) *Lichtreaktionen in Kardioid-Ultramicroskop*, etc., 1910, Jena.

do de propiedades que le hacen apto para la receptividad vital y en el cual, según las condiciones del medio en que se halle, sólido, líquido o gaseoso, se verifican los diferentes fenómenos característicos de este estado sometidos a las leyes físico-químicas, sin exceptuar las reacciones recíprocas entre los coloides y el medio o de los coloides entre sí que constituyen las bases de la biología.

Cuando se examina al ultramicroscopio un suero animal, un líquido vegetal, un agua mineral o natural se observan: 1.º Granulaciones más o menos pequeñas móviles o inmóviles, aisladas o en grupos; 2.º Partículas más o menos brillantes e inmóviles; 3.º Espacios libres sin estructura aparente, separando estos diversos elementos.

Las granulaciones son *coloides*; a las partículas brillantes se las denomina *cristaloides*, y el espacio libre es el medio en que estos elementos se encuentran bajo estados diferentes.

Graham, disponiendo estos diversos elementos en un dializador, advirtió que únicamente las partículas brillantes, es decir, los cristaloides, pasaban a través de la membrana, mientras que las granulaciones móviles permanecían sobre ella.

Según Graham, los cristaloides estaban disueltos formando soluciones, análogas a las sales, mientras que los coloides no formaban soluciones, sino únicamente *suspensiones*. Éstas pueden existir en estado líquido, sólido o gaseoso, pudiendo compararse las líquidas a ciertas emulsiones, como la leche, por ejemplo; las gaseosas, al humo en el aire o en un recipiente cerrado; y las sólidas, a la gelatina o a la cola, de donde, dicho sea de paso, viene el nombre de *coloides*.

Cuando estas suspensiones coloidales están constituidas por granos muy pequeños se las denomina *soles* por su analogía con las soluciones; y si están formadas por granos gruesos y próximos se las llama *geles*, porque forma una especie de escarcha o gelatina; así como se llama *floculación* a la reunión de coloides en grupos o copos como los de la nieve.

Uno de los fenómenos que se advierten en los coloides es que obedecen a la acción de la corriente eléctrica a causa de *los iones* que absorben. Y se llama *absorción* a la propiedad que tienen los coloides de hacer adherir a su superficie los elementos extraños a ellos, y en particular los iones o los electrólitos. Según el sentido de la corriente a que obedecen, los coloides se denominan *positivos* o *negativos*, según

que se dirigen del polo — al + o del + al — al paso de la corriente.

Cuando los coloides se reúnen en grupos móviles o inmóviles bajo la influencia de ciertas condiciones se dice que están *estabilizados*. Los coloides de sentido eléctrico contrario pueden estabilizarse recíprocamente. Asimismo las soluciones electrolíticas de los diferentes metales o metales, las variaciones de temperatura, de presión, de la duración de acción de estos diversos elementos pueden provocar la estabilización de los coloides.

Aunque, como queda dicho, los *coloides* están en suspensión, al medio en que se encuentran se le da algunas veces el nombre de *solvente*, el cual, siendo en la mayor parte de los casos un medio líquido, recibe la denominación de solución electrolítica o electrólito a causa de que toda solución en general está compuesta de agua y de sales.

Fácilmente se conciben las múltiples y variadas reacciones que pueden producirse entre los coloides y cristaloides de signo eléctrico contrario, a las cuales pueden contribuir las corrientes eléctricas espontáneas provocadas por los movimientos de que están animados los coloides. Estos movimientos son de dos clases: unos de oscilación y trepidación continuas, y otros que siguen una trayectoria parecida a la de las estrellas fugaces, llamándose los primeros movimientos *Brownianos*, descriptos por Brown, y los segundos, *Duboisianos* dados a conocer por Dubois.

Conforme a estos datos puede ya definirse lo que se entiende por *coloides* y *cristaloides*.

Las sustancias coloidales o coloides, según la definición del doctor Lancien, no son otra cosa que una suspensión muy fina de gránulos orgánicos o metálicos animados de movimientos brownianos o duboisianos: gránulos microscópicos, ultramicroscópicos o amicroscópicos que varían de una micromilésima (millonésima de milímetro) a una décima de micromilésima, los cuales se encuentran en equilibrio en el líquido intergranular constituyendo verdaderas pseudosoluciones.

Además, el coloide es un cuerpo que no pasa, o que pasa muy lentamente a través de las membranas orgánicas (1), difunde la luz,

(1) P. Vitoria: *Catalisis química* (Propiedades del estado coloidal), página 345. Según este autor, posee dicha propiedad el sulfuro de As.—Brumi y Pappadá han hallado la difusión lenta en la dextrina y ácido molibídico. Artus lo

produce el fenómeno de Tyndall (1) (aspecto brillante y centelleante que toma el polvo en una cámara oscura atravesada por un rayo de sol); se orienta en un campo eléctrico: se precipita de sus soluciones o suspensiones, es decir, que se estabiliza o forma agrupaciones, por las sales, ácidos y bases, en una palabra, por las soluciones electrolíticas cristaloidales, por longitudes de onda de un orden infinitamente pequeño o infinitamente grande (vibraciones luminosas y caloríficas, radiaciones ultravioletas, rayos X, radio, etc.) no modificando las propiedades osmóticas de los disolventes en que se encuentra.

En las mismas soluciones electrolíticas en las cuales se hallan en suspensión los coloides, se hallan también los cristaloides, los cuales comprenden no sólo las soluciones de cristales de metaloides y metales, sino que también los cristales orgánicos, esto es, las masas albuminoideas de forma cristalina, las materias proteicas cristalizadas análogas a las que se encuentran en las plantas, y las formaciones cristalinas llamadas por Lehman *cristales líquidos*.

Estas soluciones electrolíticas de sales minerales u orgánicas se descomponen espontáneamente, o bajo influencias múltiples en iones positivos o negativos, provocando por el mismo hecho la floculación, la estabilidad coloidal o la formación de complejos coloidales. Y así como los metales bajo la influencia de procedimientos químicos o eléctricos pueden pasar al estado coloidal, así los coloides albuminosos u orgánicos pueden tomar en circunstancias determinadas el aspecto cristaloides.

Pero téngase siempre presente la diferencia esencial entre una solución de cristaloides y la pseudosolución de coloides: la de cristaloides (de cloruro de sodio, por ejemplo) constituye un sistema físicamente homogéneo, y la de coloides, por el contrario, un sistema heterogéneo compuesto de dos elementos: un medio líquido y partículas sólidas en suspensión.

halló en la *invertina*. Spiro ha probado que la albúmina del huevo y la hemoglobina pueden pasar por capas de cola, etc. Todo ha inducido a Spiro a negar que actualmente se puedan discernir exactamente los coloides de los cristaloides.

(1) Tampoco este fenómeno, según algunos autores citados por el mismo P. Vitoria, constituye un carácter distintivo de los coloides (loc. cit.).

Según las indicaciones anteriormente hechas dedúcese que los líquidos coloides pueden ser naturales o artificiales, y para proceder a su estudio principiaremos por los más importantes, que son los

Coloides naturales.

Como esta clase de coloides se encuentra indistintamente en los seres vivientes, tanto animales como vegetales, para proceder con orden comenzaremos por estos últimos, ya que en gran parte de las especies vegetales se encuentran estos líquidos, que se prestan admirablemente a la observación por el ultramicroscopio. Citaremos algunos de éstos y en particular los que segregan jugos más o menos lechosos o *latex*, los cuales, en repetidas ocasiones, hemos observado. Merecen especial mención el *latex* del *Ficus elastica*, que presenta alguna analogía con la sangre; el jugo de las diferentes especies de la familia de las *Euforbiáceas* o *lechetreznas*, caracterizado por la enorme cantidad de partículas ultramicroscópicas, siendo tal su abundancia que, para observarlas, es preciso adicionar, lo menos, dos terceras partes de agua a la gota de *latex* que se deposite sobre el portaobjetos. Casi lo mismo ocurre con el *latex* del *Sonchus oleraceus* (cerraja) y otras varias especies de la familia de las compuestas, *Tragopogon*, *Lactuca*, etc., etc.

Y lo que de éstas decimos, puede igualmente aplicarse a las plantas resinosas o cuyos jugos condensados producen concreciones vulgarmente conocidas con el nombre de *gomas*, como ocurre con diversos árboles frutales, como el albaricoquero, cerezo y otros.

Líquidos coloides animales.—Pero donde el ultramicroscopio tiene una excepcional importancia es en el examen y observación de los líquidos animales, observación que suministra datos importantísimos relacionados con la naturaleza, disposición y estado permanente o transitorio de los organismos de donde provienen, para deducir de esta observación consecuencias cuyo conocimiento es tan útil a cuantos se dedican al estudio de la Zoología en general y de la Medicina en particular, y especialmente en sus ramas de Histología, Bacteriología, Patología y Terapéutica. Con estas indicaciones previas consignaré mis propias observaciones hechas con el ultramicroscopio y documentadas, si se permite la frase, con algunas microfotografías

sobre el líquido más importante del organismo, que es la sangre, siendo la humana sobre la que han versado mis observaciones principalmente.

Sangre humana.

Una de las más curiosas observaciones que pueden hacerse con el ultramicroscopio es, sin duda alguna, la de la sangre de los diversos animales, y en especial de la sangre humana, por los datos importantísimos que de su estudio puede recoger el observador, tanto desde el aspecto histológico, como desde el fisiológico y clínico.

Los diversos elementos figurados que existen en el líquido sanguíneo aparecen con mucha mayor claridad que por la observación microscópica ordinaria.

Es uno de los espectáculos más admirables el observar una gotita de líquido sanguíneo, sobre todo si la observación se verifica en buenas condiciones.

Desde luego se echa de ver que en el fondo oscuro del campo microscópico, donde se hallan esparcidos con mayor o menor abundancia y con más o menos regularidad los hematíes, leucocitos y plaquetas, hormiguea una gran multitud de pequeños elementos que se mueven incesantemente con movimientos brownianos caracterizados por una trepidación constante y que también participan en mayor o menor grado del de traslación en diversos sentidos.

A causa del desconocimiento de la naturaleza y propiedades de estos corpúsculos, se les da la denominación genérica y poco expresiva de *partículas ultramicroscópicas*. La relación que el número y la actividad de los movimientos de éstas guardan con el estado de nutrición del individuo, llaman desde luego la atención al que atenta y repetidas veces y en distintas condiciones las observa.

Se ve, generalmente, que cuanto mayor es el estado de nutrición del individuo, tanto más numerosas son las partículas y más activos sus movimientos.

Antes de tomar alimentos, y cuando por falta de ellos se siente más o menos debilidad, las partículas no sólo escasean, sino que sus movimientos parecen más pausados y aun a veces se nota como si se paralizaran, adhiriéndose a la superficie del porta o cubreobjetos.

Al mismo tiempo que las partículas ultramicroscópicas, mezclados entre ellas, y participando de sus movimientos, obsérvanse también algunos, generalmente muy pocos, corpúsculos brillantes y de mayor tamaño que las partículas ultramicroscópicas. Son globulitos o gotitas

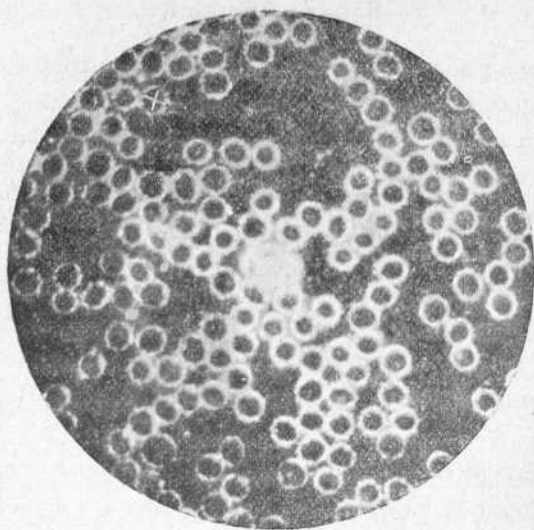


FIG. 5.^a—Microfotografía ultramicroscópica de sangre humana. Hematíes, un leucocito polinucleado, partículas ultramicroscópicas, hemokonias; en el glóbulo rojo señalado con + varios filamentos que arrancan de los dientes del mismo.

de grasa que se encuentran en el plasma sanguíneo o fragmentos de hematíes que reciben el nombre de *hemokonias*, que pueden observarse en la microfotografía de la sangre que acompaña al presente trabajo (fig. 5.^a).

A veces se advierten también algunos puntos parecidos a las partículas ultramicroscópicas, pero completamente inmóviles; éstos suelen ser, por lo ordinario, impurezas o manchas de los porta o cubreobjetos, cuya limpieza no ha sido esmeradísima. Se conoce, sobre todo, que no se trata de corpúsculos ultramicroscópicos cuando se les ve alineados como una fila de puntos suspensivos.

Para evitar errores en la observación, es preciso tener el mayor cuidado de que los porta o cubreobjetos estén perfectísimamente limpios y que no tengan raya alguna.

Glóbulos rojos o hematíes.—Como indicábamos un poco más arri-

ba, diseminados con más o menos regularidad en el plasma sanguíneo, se observan los elementos sólidos de la sangre. Nos ocuparemos, en primer lugar, de los «hematíes». Siendo éstos, como se sabe por la Histología, una especie de discos bicóncavos, resulta que como la luz enviada por el espejo esférico del ultramicroscopio, cuando está bien centrado, pasa rozando oblicuamente el borde superior de la periferia de estos discos, aparecen éstos como anillos luminosos, cuyo centro es de un rojo más o menos obscuro, pudiendo observarse en las preparaciones recientes que en la concavidad de muchos de ellos el plasma sanguíneo se agita, formando ondas concéntricas que producen efectos diversos al ser reflejados por la luz.

Por la Fisiología se sabe que los hematíes son muy comprensibles y elásticos, y así, en efecto, se observa en el ultramicroscopio. Cuando no se ajusta con toda exactitud el cubre al portaobjetos, por desigualdades o eminencias que existen en la superficie de uno u otro, suele establecerse en el líquido sanguíneo una especie corriente, debida a la capilaridad, en una dirección determinada, y entonces se echa de ver que los hematíes, al pasar por algunos parajes, que pudiéramos llamar «desfiladeros», perdiendo la forma discoidal, se alargan, tomando la de un elipse, y con frecuencia sucede también que este alargamiento, siendo más pronunciado en uno de los extremos de la elipse, vienen los glóbulos a tener un aspecto verdaderamente piriforme, llegando a medir su pedúnculo una extensión dos o tres veces mayor que la de los mismos hematíes. ¡Lástima no poder exhibir ninguna fotografía con los glóbulos rojos en esta interesante forma!; pero el no saber de antemano si se verificará en la preparación este fenómeno, y la poca duración de éste, en el caso de presentarse, no da tiempo preciso para adaptar el ultramicroscopio a la cámara microfotográfica, iluminar, enfocar, etc., para obtener un clisé medianamente demostrativo, y que en todo caso habría de ser instantáneo, como todos los que se obtienen con el ultramicroscopio, para sorprender los corpúsculos cuando se hallan en el movimiento.

Además de estos cambios de forma, que podemos llamar accidentales, pueden observarse en algunos casos deformaciones patológicas, como, por ejemplo, en la *poikilocitosis*, observación que puede revelar al médico el estado del enfermo. Y si bien es cierto que por la microscopia ordinaria pueden apreciarse algunos de estos fenómenos, no

tiene punto de comparación con la claridad con que se observan con el ultramicroscopio, y esto sin necesidad de apelar a procedimientos de coloración, etc.

Glóbulos blancos o leucocitos.—En cuanto a estos elementos figurados, la observación por el ultramicroscopio es todavía más interesante y más demostrativa que para los hematíes.

Para conocer con alguna claridad y detalles los leucocitos por la observación ordinaria o por transparencia, es preciso apelar a los procedimientos de coloración, que, estableciendo algún contraste entre los elementos constitutivos de la sangre, pueden aparecer con la mayor claridad a los ojos del micrógrafo.

Cuando se observa una preparación de sangre por el procedimiento ordinario, los glóbulos blancos aparecen únicamente como discos, más o menos perfectos, más o menos pálidos y algo mayores que los de los hematíes. Pero vistos con el ultramicroscopio aparecen de muy distinta manera. Desde luego se echa de ver que son mucho mayores que los hematíes y que, si bien muchas veces presentan formas redondeadas, en bastantes ocasiones ofrecen un aspecto amiboide, el que sin duda tenían al ser extraída la gota de sangre y que es debido a las modificaciones morfológicas que estos elementos suelen adoptar en su funcionamiento.

Los movimientos amiboides pueden seguir verificándose en el portaobjetos durante algunos instantes, si se tiene la precaución de recoger la gotita de sangre que se va a observar en un portaobjetos ligeramente caliente, o sea a una temperatura de 35 a 37°, la del cuerpo humano próximamente.

Una vez que el leucocito se ha paralizado, fácilmente se observa el retículo del protoplasma; vense, en efecto, sobre el fondo blanco brillante del mismo protoplasma una serie de líneas sinuosas u oscuras, que le dan el aspecto de una esferita de hilacha hecha entre los dedos. Las líneas oscuras entrelazadas son sin duda alguna las sombras proyectadas por los filamentos del retículo al ser iluminados lateralmente.

Tampoco he podido reproducir por la fotografía estos filamentos, pues la sombra que proyectan es bastante tenue, y el fondo brillante del protoplasma impresiona con tal intensidad la placa sensible, que al revelarla aparece como una gran mancha negra, y después en la po-

sitiva aparece toda blanca, excepto en los núcleos, que por ser de un obscuro más intenso aparecen con mayor intensidad, si bien el brillo de los reflejos blancos del protoplasma perjudica notablemente a la precisión y exactitud de las formas variadas y caprichosas que se observan en los núcleos. Estos elementos, que difícilmente se prestan a la observación por el procedimiento ordinario, si no se recurre a la coloración, aparecen con toda claridad y hermosura en el ultramicroscopio, destacándose perfectamente sobre el fondo blanco del protoplasma.

El núcleo, como queda ya indicado, tiene una variadísima morfología: unas veces se presenta en forma de herradura; otras en forma de embutido, con diversas estrangulaciones; otras veces con uno, dos, o tres o cuatro pequeños discos, sin ninguna unión aparente entre sí. De manera que la denominación de leucocitos «mononucleados o polinucleados» parece hallar aquí plena confirmación. Esto no obstante, no pretendemos impugnar la opinión de algunos modernos histólogos que niegan la existencia de leucocitos polinucleados, sosteniendo que lo que ordinariamente se llama núcleos no son más que partes más pronunciadas del único núcleo y que aparecen separadas porque a veces es muy difícil, si no imposible, distinguir los finos lazos que las unen.

Respecto a otros elementos que puedan existir en los glóbulos blancos nada he podido observar que pueda afirmarse con certeza.

PLAQUETAS Y RETÍCULO FIBRINOSO.—Cuando la preparación es algo densa suelen verse, pasados algunos momentos, cuando ya la sangre está fría, mayor o menor número de plaquetas, de las cuales, como de centros, irradian una multitud de filamentos finísimos que tienen cierta analogía con los hilos de una tela de araña, formando una especie de tejido, en general laxo. Este tejido es el retículo fibrinoso, el cual se observa perfectamente. A veces estos hilos de fibrina se presentan muy agrupados, formando un núcleo blanco, en el cual solamente hacia la periferia pueden distinguirse dichos filamentos con la claridad debida.

Transcurrido algún tiempo después de hecha la preparación obsérvese con frecuencia que entre las partículas ultramicroscópicas y participando de sus movimientos aparecen algunos pequeños filamentos de aspecto moniliforme y parecidos a bacterias de la tuberculosis.

A juzgar por su aspecto pudiera en algunos considerárselas como tales; pero hay dos circunstancias que, teniéndolas en cuenta, hacen desistir de semejante opinión. La primera circunstancia consiste en que si bien todos esos filamentos tienen el mismo grueso, su longitud varía enormemente, pues mientras algunos se presentan como un guiñón ortográfico ordinario, otros tienen hasta seis u ocho veces esta dimensión, y entonces ese filamento se mueve con movimientos ondulatorios como el flagelo de un protozoo.

La segunda circunstancia consiste en que algunas veces también sucede que esos filamentos, en vez de aparecer aislados y flotando libremente en el plasma de la sangre, se hallan como sujetos por un extremo a los dientes de los glóbulos rojos cuando éstos han sufrido una retracción periférica, y se presentan *erizados*, de manera que los tales filamentos aparecen como los de finísimas algas, que, fijas por un extremo en la roca, oscilan al compás de los movimientos del líquido en que viven. En un glóbulo señalado con una cruz se observan estos filamentos; vense también otros más pequeños dispersos entre las numerosas partículas ultramicroscópicas y alguno de ellos semejante a un «espirilo».

¿Cuál podrá ser la naturaleza de estos filamentos que ordinariamente no se ven al principio de la observación? La circunstancia de que el retículo fibrinoso ha desaparecido pasadas algunas horas del campo del microscopio da lugar a suponer que esos filamentos, más o menos cortos y de aspecto granuloso y aun espiriliforme, son ni más ni menos que los mismos hilos del retículo fibrinoso, que al descomponerse por diversas causas se rompen en fragmentos de longitud variable, y que al perder el estado de tensión en que se hallaban al principio experimentan una especie de retracción y así aparecen con ese aspecto moniliforme.

Nótase, por último, que si bien en algunas preparaciones de sangre escasean las partículas ultramicroscópicas, pasadas algunas horas aparecen en gran número, de menores dimensiones, es verdad, pero con movimientos más vivos que de ordinario y agrupándose con frecuencia en determinados puntos, formando verdaderos focos, en que a causa de la proximidad de esos elementos entre sí y de la rapidez de sus movimientos es difícil distinguirlos con la claridad apetecida.

Hemos dedicado mayor espacio en lo concerniente a la sangre humana, pero el examen que de ésta puede hacerse con el ultramicroscopio cabe igualmente que se practique con la de los diversos animales. A título de curiosidad hemos reproducido por la microfotografía la de la *rana esculenta* o común, cuyos glóbulos rojos, además de la particularidad de su forma elipsoidal, tiene la de poseer núcleos de grandes dimensiones. Y así en esta especie, como en las demás de la escala animal, pueden apreciarse por medio del ultramicroscopio las semejanzas y diferencias específicas del líquido sanguíneo, y observar detalles que se escapan a la observación microscópica ordinaria, y que pueden ser el punto de partida de muchos descubrimientos histológicos y fisiológicos.

ALBÚMINA.—Entre los coloides animales tenemos también la albúmina. Cuando se observa un líquido conteniendo albuminoides, o mejor, la albúmina en su estado natural, en la clara de huevo de gallina, por ejemplo, se ve que difunde mal la luz. Por el contrario, esta solución albuminoide, convenientemente diluida y modificada por la calefacción, se hace opalescente, dejando ver granos en gran número. Con esta observación, de suyo tan fácil con el ultramicroscopio, se tiene la ventaja de que se puede determinar si se trata o no de una solución en la cual existe mayor o menor cantidad de albúmina.

Así, pues, Much Römer y Siebert (1) han empleado el examen ultramicroscópico para reconocer la albúmina en las orinas, caracterizando la gravedad de una albuminuria por la solución que es preciso dar al líquido para no percibir en el campo microscópico más que un número restringido de partículas.

Behering (2), en cuyo laboratorio se han verificado estas investigaciones ultramicroscópicas, llega a decir que el ultramicroscopio será tan necesario para determinar la dosis de albúmina en las orinas como el polarímetro para dosificar el azúcar.

Esta opinión, sin embargo, a pesar del autor que la emite, parece algo exagerada, y desde luego aceptada con grandes reservas por varios experimentadores a causa de la delicadeza del procedimiento,

(1) Much, Römer y Siebert: *Zeist. f. diät und physik. Therapie*, tomo VIII, páginas 19 y 94; 1904.

(2) Behering: *Beitrage zur exper. Therapie Heft*, 10; 1905.

pues las soluciones excesivas tienen el peligro de introducir con el agua partículas accidentales, que pueden falsear la exactitud del examen.

Imposible nos sería detenernos a hacer mención especial de los líquidos coloides orgánicos, aun los más importantes. En la saliva y el

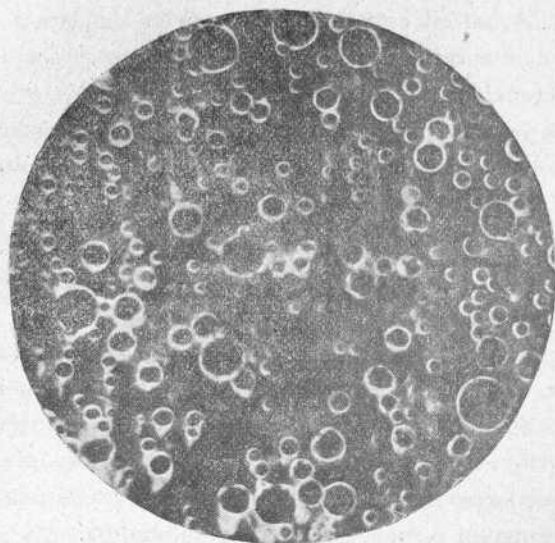


FIG. 6.^a—Microfotografía ultramicroscópica de leche humana. Glóbulos de grasa de diversos tamaños.

sarro de los dientes, pululan a millares partículas ultramicroscópicas, células epiteliales, el *espirillum buccale* con sus movimientos de avance helicoidal, *leptotrix*, *cladotrix*, bacterias diversas, *diplococos*, *estreptococos* e infusorios diversos, muchos de ellos agitados por movimientos vertiginosos que admiran, y con razón, al que por primera vez los observa.

El examen de la orina con el ultramicroscopio proporciona también datos interesantísimos que quizá no podrían obtenerse por otro procedimiento, y nada digamos de la leche, cuya riqueza nutritiva puede apreciarse a primera vista y establecer las diferencias que existen entre la de los diversos animales.

En las ilustraciones puede observarse la leche humana en la figura 6.^a

Bien hubiéramos deseado presentar una colección de microfotografías ultramicroscópicas de todos los líquidos enumerados, pero aparte de las dificultades que existen para hacer esta clase de microfotografías por la escasez de luz, puesto que sólo se dispone de la difractada por los elementos que se han de fotografiar, existe el inconveniente en muchos casos, a mi parecer insuperable, de la movilidad y agitación de tales elementos, que impiden quedar instantáneamente sorprendidos por las placas más sensibles, como las de etiqueta violada de Lumiere y la de malva de Jouglé, a pesar de ser las más rápidas que yo conozco y he usado.

Coloides artificiales

Y si la importancia del ultramicroscopio es innegable para el examen de los coloides naturales, lo es también para la observación de los coloides artificiales o soluciones metálicas en agua o en otros líquidos.

Estas soluciones son un caso particular de una clase de líquidos que a cada paso se encuentran en estado natural o en el curso de trabajos químicos, y que recibe la denominación de soluciones coloidales, o mejor dicho, líquidos coloides (1). El estudio de las propiedades de estas substancias es muy importante, tanto por sus propiedades químico-biológicas como por las aplicaciones terapéuticas que de algunas de ellas se vienen haciendo en la actualidad para el tratamiento de diferentes enfermedades.

Las partículas ultramicroscópicas que se observan en los hidrosoles nos dan a conocer muchos de los caracteres de estos líquidos y también la naturaleza y propiedades de estas partículas. Imposible nos sería en el corto espacio de tiempo de este trabajo hacer un detenido examen, ni aun siquiera enumerar los líquidos coloides a cuyo estudio se presta el ultramicroscopio.

El bisulfuro y pentasulfuro de arsénico, con puntos relativamente brillantes, de color blanco azulado y ligeramente verdoso; el azul de

(1) Graham llama *hidrosoles* a los líquidos coloidales en los cuales el vehículo disolvente es el agua. Puede haber también *alcoholes*, *eterosoles*, etc., según la naturaleza del líquido de la disolución.

Prusia, con granos de un hermoso rojo violáceo; la solución de ferrocianuro de cobre coloidal rojo pardo, cuyos granos no tienen una coloración bien definida; los hidrosoles de los diferentes metales de que luego haremos mención, obtenidos por el procedimiento de Bredig, o sea de la pulverización eléctrica, que pueden presentar los colores más variados, rosa, rojo, púrpura, violeta, etc., son algunos de los ejemplos que pudieran citarse.

Entre estos hidrosoles haremos especial mención del electro-selenio, electro-cuprol, electro-mercuriol, electro-paladiol, electro-platino, electro-aurol y electro-argol.

ELECTRO-SELENIO.—Las partículas ultramicroscópicas de este hidrosol obtenido por la vía eléctrica, observadas al ultramicroscopio, por más que algunos autores digan que son extremadamente pequeñas y uniformes, por nuestras observaciones personales hemos visto que son de dos clases: unas, efectivamente, muy pequeñas y de una coloración verde azulada, y otras, mucho más grandes, coloreadas de rojo coral, que es el aspecto que presenta este líquido coloidal. Estos últimos gránulos aparecen rodeados de una aureola rosada, mientras que lo que pudiéramos llamar núcleo o centro suele presentarse con un color violado intenso. La rapidez de los movimientos es mayor en los ultramicrones pequeños; más lenta, pero de mayor amplitud de traslación, en los mayores. Al observar estas diferencias en las partículas ultramicroscópicas del electro-selenio desde luego se ocurren las preguntas siguientes: ¿Son ambas de la misma naturaleza? ¿Son elementos integrantes del mismo metal, y que al pasar al estado coloidal se disocian, por decirlo así, para aparecer con sus propiedades características de dimensiones, coloración, movimientos, etc.?

¿Están constituidas acaso las mayores por agrupaciones irresolubles por el ultramicroscopio, y de ahí que aparezcan luego con el color rojo coral del electro-selenio? Difícil sería formular una teoría que explicase satisfactoriamente estas diferencias; por nuestra parte nos limitaremos a consignarlas; quizá con el tiempo se llegue a una explicación satisfactoria.

ELECTRO-CUPROL.—La solución examinada procedente de la casa Clin, de París, nos proporcionó una verdadera sorpresa. Se presenta bajo el aspecto de un líquido algo pardusco, y a pesar de que la etiqueta de la ampolla le asigna el carácter de granos finos, lejos de ser

así, se ve que son tan grandes como los de la plata coloidal, y también se nota que algunos de ellos son más grandes y brillantes, teniendo alguna analogía con las gotitas de grasa que algunas veces se observan en el examen ultramicroscópico de la sangre, si bien son más claros y sus movimientos son más vivos que los de aquélla. Pero además de estas diferencias lo que más llama la atención es la forma irregular de muchas de estas partículas, algunas de las cuales afectan formas elipsoidales, estrelladas, oblongas, piriformes, etc.

También es una cosa muy interesante ver los grupos en que a veces se reúnen las partículas, y en los cuales se observan éstas separadas unas de otras y como unidas por hilos invisibles, formando como una especie de constelaciones de lo más caprichoso que puede imaginarse. Qué lazos puedan unir y retener dentro de la agrupación estos diminutos elementos, no sé que nadie hasta el presente haya podido averiguarlo.

Pero además de los ultramicrones de tamaño, brillo, formas y grupos, como queda indicado, se observan numerosos elementos parecidos a bacterias de grandes dimensiones, algunos de ellos de cerca de medio centímetro y de aspecto moniliforme, que recuerda el de algunas bacterias, la del *carbunco*, por ejemplo, en estado de esporulación. Participan de los movimientos brownianos y se mueven en todas direcciones. La circunstancia de su color pardusco diferencia estos elementos de todos los demás que se observan en la solución.

ELECTROMERCURIOL.—Poco de particular puede observarse en este coloide, que presenta un color pardo de caramelo tostado. Sus ultramicrones son en general muy pequeños y redondos; su coloración, blanca grisácea; también se advierte que algunos, aunque muy pocos, son de bastante mayor tamaño que los ordinarios, siendo también de un blanco más puro y brillante.

ELECTROPALADIOL.—Este coloide, cuya coloración es de un pardo sucio y con algunos reflejos verdosos, presenta gránulos de un tamaño regular y cuyos movimientos son relativamente lentos y sin coloración especial. Tiene la particularidad de que con frecuencia los ultramicrones se presentan agrupados de dos en dos, como si fueran *diplococos*; a veces también se agrupan de tres en tres o de cuatro en cuatro; no hemos visto agrupaciones de mayor número.

ELECTROPLATINOL.—Presenta el aspecto de un líquido pardo bas-

tante intenso. Sus ultramicrones son, en general, pequeñísimos y ligeramente coloreados de azul marino pálido; alguno que otro se ve de mayor tamaño y enteramente blanco brillante, sin ningún parecido con los pequeños, que son los verdaderamente característicos. Desde luego se puede afirmar que no son propios del platino.

Los movimientos de los primeros son bastante vivos, pero fácilmente se paralizan adhiriéndose a los porta o cubreobjetos.

ELECTROAUROL.—Es un oro coloidal eléctrico que se presenta bajo el aspecto de una solución violácea o, si se quiere, de vino tinto muy aguado. Sus gránulos, muy pequeños y con mucha vivacidad en sus movimientos, son de un color verde mar muy tenue. Algunos, aunque pocos, son de mayor tamaño y tienen un color amarillo de paja. También aparece alguno que otro de color rojo pálido.

ELECTROARGOL.—Uno de los hidrosoles que más frecuentemente se emplean para la observación ultramicroscópica y que fácilmente puede prepararse por el citado procedimiento de Bredig, es el de plata. Estas soluciones cuando están concentradas varían de color, desde el rojo pardo obscuro al verde oliva intenso. Diluidas, tienen el color amarillo, propio de los cristales de la plata.

El aspecto de la plata coloidal es de lo más curioso que puede imaginarse, como lo hace notar Zsigmondi, y difícil sería escoger un ejemplar más bello de hidrosol metálico. Sus partículas son azules, violadas, amarillas, verdes, rojas, y los movimientos brownianos de que están animadas son de una vivacidad extraordinaria.

Cuando se hace la observación sin cubreobjetos de una gota pequeña de este líquido, hoy tan fácil de obtener, por encontrarse a la venta para usos terapéuticos, y se deposita sobre un portaobjetos perfectamente limpio, resulta un espectáculo verdaderamente interesante seguir los movimientos de las partículas durante la evaporación. Se observa, en efecto, que las partículas se precipitan hacia el borde de la gota, donde se reúnen en gran número, y a medida que la gota va desecándose, los puntos brillantes, al retraerse la parte líquida, se fijan sobre el cristal dibujando trazos que dan al conjunto el aspecto de azuritas, malaquitas u ónices bellísimos.

Lo que hemos dicho del estado coloidal de algunos metales puede aplicarse a otros muchos mediante la adición en pequeña cantidad de agua oxigenada, constituyendo los «fermentos inorgánicos».

Respecto a los movimientos brownianos de que están animadas las partículas ultramicroscópicas o ultramicrones, como los llama el Sr. Castellarnau, difícilmente podrá darse una idea más clara que la que nos suministra Gouy (1) y que verdaderamente corresponde a la realidad de la observación. Dice así:

«... Si las partículas son numerosas se ve que todo está en movimiento en el campo del microscopio: es una especie de hormiguelo o de trepidación general que forma un espectáculo curioso sobremanera.»

«Cada partícula parece moverse independientemente de sus vecinas. Pero para un estudio detallado conviene que sean raras, para que se las pueda seguir aisladamente.»

«Cada partícula experimenta una serie de desplazamientos difíciles de describir, puesto que son esencialmente irregulares. Estos desplazamientos se producen indiferentemente en todos los sentidos, y si las partículas presentan algún punto de referencia, de repente se echa de ver que da vueltas sobre sí misma irregularmente. La palabra *trepidación* es la que da la idea más clara de las apariencias observadas; mas no se trata de una trepidación sobre un punto fijo, puesto que la partícula puede con el tiempo recorrer un camino bastante considerable, o apenas moverse de su posición inicial. Todo ocurre, en una palabra, como si estuviese sometida a una serie de impulsiones absolutamente fortuitas, orientadas indiferentemente en todos los sentidos». Hasta aquí Gouy.

Y lo que este autor afirma de los movimientos brownianos en los hidrosoles, se aplica también a toda clase de líquidos en que se encuentren en mayor o menor abundancia las partículas ultramicroscópicas; líquidos inorgánicos u orgánicos puede afirmarse que sólo excepcionalmente se encuentra alguno en que no se observen estas partículas y que, por lo mismo, merezcan la denominación de ópticamente vacíos.

(1) Gouy: *Journ de Physique*, 2-1, s., tomo VII, pág. 562.

Cuerpos sólidos.

Al afirmar que el ultramicroscopio tiene también importancia para el examen de los cuerpos sólidos, ha de entenderse que estos cuerpos sean más o menos transparentes, ya que el ultramicroscopio no tiene aplicación en los opacos.

Entre los primeros figuran algunas especies de cristales mineralógicos naturales. Éstos presentan con frecuencia coloraciones variables para una misma especie cristalina y que de ordinario se atribuyen a impurezas del cristal, cuya naturaleza no siempre se conoce. Pondremos, por ejemplo, los rubíes, las amatistas, ciertas fluorinas y diversos ejemplares de sal gema, en la cual se observan las partículas ultramicroscópicas. Imposible nos sería intentar hacer ver todo el partido que del ultramicroscopio puede sacarse para el examen científico de dichos cristales, desde el punto de vista óptico y químico.

Y lo que se dice de los cristales naturales tiene también aplicación a los artificiales; por ejemplo, en el vidrio rojo rubí, en cuya composición entran sales de oro en solución, más o menos diluída o concentrada. Y las observaciones que en este vidrio se han verificado con el auxilio del ultramicroscopio han dado ocasión a estudios interesantísimos sobre la composición de dicho vidrio, naturaleza y cambios de estado, alteraciones, etc., como los que han verificado Zsigmondi (1) y Siedentopf y lord Rayleigh (2), deduciendo consecuencias de gran valor científico, y aun si se quiere, industrial. Digo científico, porque por este examen se ha llegado a evaluar la magnitud de las partículas ultramicroscópicas de oro que se encuentran en el referido cristal, y además el número de éstas en un volumen determinado, lo cual *aproximadamente* dará a conocer la cantidad de oro empleado en la fabricación del cristal, y de aquí que también pueda decirse que tales consecuencias tengan su valor para la industria.

La sal gema naturalmente coloreada o artificialmente, según el procedimiento de Siedentopf, contiene un gran número de partículas ultramicroscópicas, las cuales, según parece, son, conforme a la hipóte-

(1) Zsigmondi: *Zur Arkenntnis der Kolloide*, Jena, 190.

(2) Lord Rayleigh: *Philosof, Magaz*, tomo xli.

sis de Elster y Geitel, de sodio metálico libre en la masa de los cristales.

En los yacimientos naturales de este cuerpo se encuentran cristales vivamente coloreados, ordinariamente en azul o en violado.

Artificialmente se pueden colorear por varios procedimientos, uno de los cuales y el más usado, es el de someter la sal a la acción de los vapores de sodio metálico, previa desecación en el vacío de cristales incoloros como lo hace Siedentopf, y calentándolos luego en presencia de vapor de sodio a una temperatura de 680°. Los cristales así obtenidos son ordinariamente amarillos, bien exponiendo los cristales a la acción de los rayos catódicos, o bien a las radiaciones del radium, obteniendo, según los procedimientos, coloraciones diversas.

Gases.

Tiene también su aplicación el ultramicroscopio para el estudio de los gases, en los cuales con el auxilio de un aparatito accesorio (figura 7.^a), construido por Reichert, y que se aplica como un portaobjetos sobre el ultramicroscopio del mismo constructor, o bien haciendo uso de los Zsigmondi (1), Puccianti y Vigezzi (2) se observan las partículas ultramicroscópicas que, en suspensión en un gas, forman humo más o menos denso. En el humo del tabaco, por ejemplo, desecado a su paso a través del cloruro de calcio, o simplemente lavado en un frasco lavador, y llegando al recipiente del aparatito citado, se observa un cono de luz, mejor dicho, un campo algo grisáceo cuando el humo es denso, que se resuelve, aun con pequeño aumento, en un gran número de puntos blancos, brillantes, animados, aun después de haber cesado el movimiento del gas, de movimientos brownianos de gran amplitud.



FIG. 7.^a—Aparato de Reichert para la observación ultramicroscópica de los gases, visto de plano y en corte vertical.

(1) Zsigmondi: *Zur Erkenntnis de Kolloide*, Leipzig, pág. 152, 1905.

(2) Puccianti et Vigezzi: *Archivio di Fisiologia*, pag. 152, 1904.

Los autores italianos citados han hecho observaciones análogas sobre los humos que se producen cuando los vapores del gas amoníaco y de ácido clorhídrico se encuentran. En tal caso las partículas más brillantes son ligeramente amarillentas.

En la figura 8.^a se ve el aspecto que en el campo del ultramicroscopio presenta el humo del tabaco. Adviértese que mientras unas

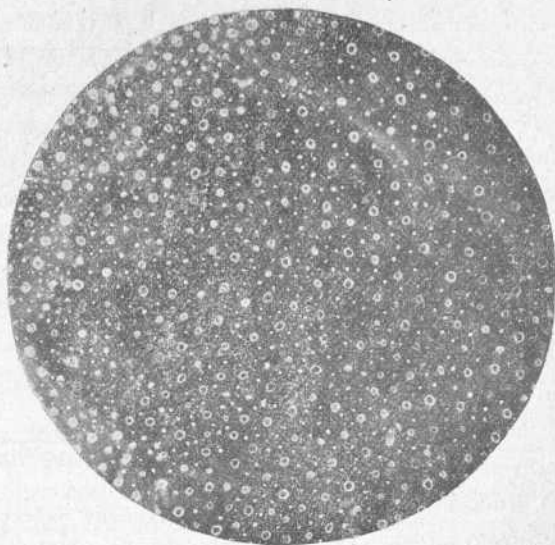


FIG. 8.^a—Partículas ultramicroscópicas del humo de tabaco.

partículas son pequeñas y brillantes, otras son mayores y más grises, teniendo las de mayor diámetro una especie de aureola que las rodea. Estos diversos aspectos dependen de que, teniendo el recipiente del aparatito una concavidad considerable, resulta que el humo que la llena, y por consiguiente las partículas en suspensión en él contenidas, no forman un plano único, y, por lo tanto, el objetivo, que no puede enfocarlos a todos simultáneamente, sólo percibirá, como ordinariamente sucede, con claridad el plano tangente al cristalito que cubre la concavidad, y a medida que los planos están más distantes del cubre-objetos, las partículas aparecen desenfocadas, y siendo de mayor tamaño a medida que están más alejadas.

Microorganismos.

Las investigaciones ultramicroscópicas se extienden a numerosos elementos figurados y, en particular, a diversos microorganismos.

En efecto, según las afirmaciones de D. J. Davis (1), comprobadas por el autor de este trabajo en el líquido extraído por punción lumbar de un niño de trece años atacado de meningitis *cerebro-espinal*, además de los meningococos intra y extra-celulares, se encuentran las pestañas vibrátiles, endimarias, las cuales sólo son perceptibles con el ultramicroscopio a causa de su finura excesiva y la poquísimas diferencia de índice de refracción que existe entre ellas y el líquido en que se hallan en suspensión.

Gaydukoy ha observado también con el ultramicroscopio multitud de bacterias patógenas y no patógenas vivas que jamás se habían podido observar con un buen microscopio iluminado de la manera usual; pero seamos justos y no pequemos de exagerados; la mayor parte de las bacterias patógenas, y sobre todo las de ciertas enfermedades virulentas, a causa de su excesiva pequeñez en el líquido, no han podido determinarse todavía con entera precisión. Serían necesarias muchas observaciones que no se han hecho aún, y además establecer las correspondientes comparaciones para llegar a una determinación exacta, precisa y definitiva del agente bacteriológico productor de la enfermedad.

En lo que se ha llegado al término, digámoslo así, de las observaciones clínico-ultramicroscópicas es en lo referente al espirilo de la sífilis, conocido con el nombre técnico de *Spirochaete pallida*, descubierto por Schaudinn.

Precisamente en un opusculito publicado por Paul Gastou (2), la mayor parte de él está consagrado a demostrar la importancia del ultramicroscopio para la investigación y examen del *Spirochaete* de la sífilis.

Este espirilo, al contrario del bacilo de Koch, cuya coloración ha llegado a ser verdaderamente específica y sencilla, no tiene una colo-

(1) Davis: *Trans of Chicago Soc.*, tomo vi, 190, path.

(2) Paul Gastou: *L'Ultramicroscope dans le diagnostic clinique, et les recherches de Laboratoire*, 1912.

ración verdaderamente específica. Sin acudir a procedimientos largos y enojosos, que resultan estériles cuando el Spirochaete no existe, con el ultramicroscopio es sumamente fácil descubrirlo, suponiendo que exista.

Además de todo lo ya dicho, es a saber, que en el ultramicroscopio pueden observarse los organismos vivientes en sus propias formas, sin que los efectos de los reactivos colorantes o fijadores produzcan en ellos alteraciones más o menos profundas que los alteren en sus órganos y formas específicas, puede consignarse también la inmensa ventaja de observar todos los organismos con sus movimientos peculiares cuando los tienen, y así sucede en el Spirochaete, de cuya vivacidad en los movimientos puede inferirse su mayor o menor actividad y virulencia.

No cabe en este modesto trabajo un estudio detallado del Spirochaete, y menos de la enfermedad en que se encuentra, pero hagamos por lo menos constar que el ultramicroscopio puede prestar grandísimos servicios en las investigaciones de este y otros diversos padecimientos, y de ahí su importancia en muchas observaciones clínicas.

TETRAARILHIDRACINAS Y RADICALES LIBRES

POR

D. JOSÉ SUREDA Y BLANES

DOCTOR EN FARMACIA

(Sesión del 21 de Octubre de 1915.)

Durante mucho tiempo ha dominado en Química orgánica la ley de la constancia de la valencia. Kékulé estableció, 1858 (1), la tetravalencia del carbono, idea fundamental sobre la que se ha desarrollado el estudio de la estructura de los compuestos carbónados (2). Hasta época reciente las únicas excepciones de esta ley fueron el óxido de carbono, el isonitrillo y sus derivados, y el ácido cianhídrico. Hoy día la antigua concepción de la valencia, como algo rígido e indivisible, va perdiendo mucho terreno (3). El profesor alemán Thiele publicó la teoría de las valencias parciales (4) en la que se admite la divisibilidad de la valencia; esta teoría se basa en las investigaciones de Fittig (5) sobre

(1) *Liebigs Ann.* 106, 153-154 (1858).

(2) E. v. *Meyer-Geschichte der Chemie*, 286 y sig. (1905).

(3) El profesor americano J. U. Nef sustenta una teoría basada principalmente en la variación de la valencia del C. En determinadas condiciones el C es divalente, y en ciertos límites de temperatura existe un equilibrio dinámico entre el C divalente y el C tetravalente. Estas ideas de Nef han sido completamente demostradas por la experiencia. El sistema citado se basa además en una interpretación de las reacciones orgánicas en el sentido de explicar muchas reacciones fundamentales como reacciones de adición y en conceder una gran importancia a la química del Metileno. Consúltese la hermosa Memoria: *On the fundamental Conceptions Underlying of the Chemistry of the element Carbon Journ of the Amer. Chem. Soc.* 26, 1549 (1904), y otros trabajos del mismo autor.

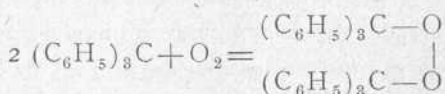
(4) *Liebigs Ann.*, 306, 87, 308, 333 (1899).

(5) *Liebigs Ann.*, 152, 47, 172, 158, 216, 171, 227, 46.

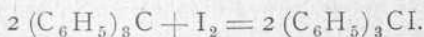
la reducción del ácido piperínico, de Beayer sobre el ácido tereftálico (1), y de Beayer y Rupe sobre la capacidad de adición del grupo $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ en el ácido mucónico (2).

Un capítulo muy interesante del estudio de las valencias divisibles es el formado por los denominados Radicales libres. En la antigua idea de Radical no se admitía que un radical tal como AnB — que tuviera en B una valencia no saturada pudiera existir al estado libre; según aquel concepto el radical AnB — debería unirse con otro radical análogo, dando un cuerpo saturado $\text{AnB}-\text{BA n}$. Sin embargo, modernamente la existencia de tales radicales poseyendo en B una valencia libre ha sido demostrada en varios casos; principalmente el caso de los triarilmetilos ha hecho progresar mucho el estudio de esta cuestión. La teoría de las valencias parciales explica la existencia de tales radicales, suponiendo que la cuarta valencia del C ha sido absorbida en parte por el resto aromático y que la parte de valencia restante es insuficiente para unirse con la de otro radical (3).

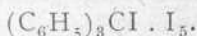
Gomberg, en 1900, descubrió un cuerpo al que se asignó el carácter de radical y en el que admitía un átomo de C trivalente. Este cuerpo, que se denominó trifenilmetilo, presenta en numerosas reacciones un carácter eminentemente no saturado. Así por el oxígeno del aire se oxida fácilmente, dando un peróxido:



cuerpo hermosamente cristalizado, que presenta carácter saturado y que por la acción del ácido sulfúrico concentrado pasa a trifenilcarbinol. Los halógenos, particularmente el iodo, se adicionan al trifenilmetilo fácilmente:



Con un exceso de halógeno da un compuesto perhalogenado

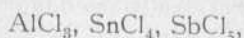


(1) *Liebigs Ann.*, 251, 271.

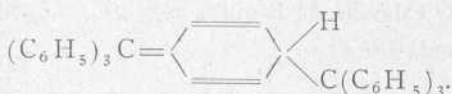
(2) *Liebigs Ann.*, 256, I.

(3) *Liebigs Ann.* 319, 134.

Con los compuestos halogenados de los metales, v. gr.:



da compuestos halogenados orgánicos; en una palabra, el trifenilmetilo presenta todos los caracteres de un cuerpo no saturado. La determinación del peso molecular del trifenilmetilo dió un número correspondiente al doble del teórico, lo que indujo a pensar que había pasado por la polimerización a hexafeniletano, haciendo vacilar este hecho la primitiva idea de Gomberg. Una serie de fórmulas fueron propuestas para este cuerpo; especialmente la quinoidea dimolecular de Jacobson tuvo mucha aceptación (1)



Schmidlin encontró que el trifenilmetilo existe en dos modificaciones: en estado sólido es incoloro y en solución es amarillo; pero fué de opinión de que este cambio estaba basado en una trasposición quinoidea conforme con las ideas de Gomberg (2).

Schlenck (3) obtuvo una serie de cuerpos análogos al trifenilmetilo y dió la solución del problema que nos ocupa. Si se presentara en el hexaariletano una disociación electrolítica, sus soluciones disociadas deben conducir la corriente eléctrica. Por otra parte, Walden (4) demostró que la solución intensamente amarilla del trifenilmetilo en ácido sulfuroso líquido conduce la corriente y, por lo tanto, debe contener iones, y Schlenck (l. c.) hizo notar que en la electrolisis del trifenilbromometano en bióxido de azufre se obtiene en el cátodo trifenilmetilo.

De lo anteriormente expuesto se deduce que el trifenilmetilo existe tanto en los disolventes orgánicos como inorgánicos, pero sólo en estos últimos como ión; precisaba, por lo tanto, hallar las diferencias entre

(1) *Ber. der Deut. Chem. Ges.*, 38, 196, (1905).

(2) *Ber. der Deut. Chem. Ges.*, 41, 247, I (1908).

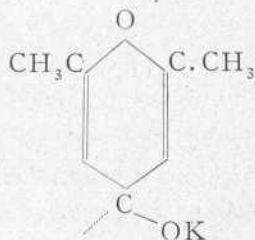
(3) *Habilitationsschrift*, München, 1910, pág. 22.

(4) *Ztschr. für phys. Ch.*, 43, 443 y 452.

ambos trifenilmétiles. Kurt H. Meyer y H. Wieland (1) descubrieron que el trifenilmétilo o los trifenilhalogenometanos al estado de ión no dan ningún espectro de absorción, pero en disolución bencénica dan, por el contrario, un espectro de absorción característico con anchas bandas en el verde. Además, Lecher (2) condujo oxígeno a través de una solución de trifenilmétilo en bióxido de azufre, sin que la disolución se coloreara ni hubiera producción de peróxido. J. Piccard (3) encontró por el método colorimétrico que aumenta la disociación con la dilución conforme a la teoría.

La introducción del grupo arílico en el radical metilo debilita, por lo tanto, las valencias del carbono y debe suponerse, en general, que la introducción de restos aromáticos en un radical AnB — deberá debilitar de tal modo la valencia de B que posibilite la existencia del radical AnB — al estado libre.

Una nueva clase de cuerpos con carbono trivalente es la formada por los ketilos metálicos descubiertos por Schlenck (4), cuerpos coloreados que presentan extraordinario carácter no saturado. En estos metalketilos la substitución del fenilo por el grupo OK acentúa mucho el carácter no saturado del cuerpo, sobre todo al reaccionar con el oxígeno. Así, por ejemplo, la dimetilpirona potásica:



que es un polvo de color rojo de bermellón muy brillante, en el aire va apagándose.

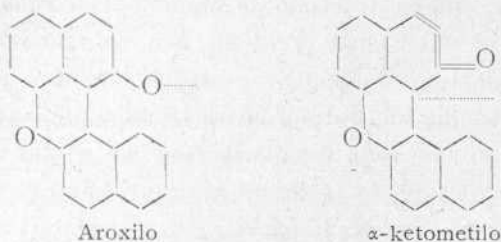
(1) *Ber. der Deut. Chem. Ges.*, 44, 2559 (1911).

(2) *Dissertation*, pág. 11, München, 1913.

(3) *Liebigs Ann.*, 381, 347 (1911).

(4) W. Schlenck y A. Thal: *Ber. der Deut. Chem. Ges.*, 46, 2840 (1913).

Ultimamente, Pummerer y Frankfurter (1) han descrito un nuevo radical orgánico con carbono trivalente que se aparta del modo de ser general de estos cuerpos. El óxido de dehidroxidinaftileno se disocia en los disolventes indiferentes en radicales con C trivalente, dando el α -ketometilo que puede reaccionar bajo una forma tautómera, el aroxilo, radical orgánico con un átomo de oxígeno monovalente. En el estado actual del conocimiento de la valencia esto no parece imposible, porque el oxígeno no reacciona siempre como bivalente, sino que en los compuestos *oxonium* actúa como tetravalente, y ya Wieland había intentado explicar la descomposición del peróxido de trifenilmetilo, considerando al O como monovalente (2):



Pero el problema que nos ocupa no se ha limitado sólo a los compuestos del carbono, sino que la existencia de radicales libres ha sido demostrada y estudiada en los compuestos nitrogenados. El N era ya conocido como divalente en el NO, pero siempre funcionaba en los compuestos orgánicos como tri o como pentavalente. Wieland, en sus trabajos clásicos sobre las tetraarilhidracinas (3), ha demostrado la influencia del grupo fenilo en las hidracinas, influencia que con relación a la disociación es análoga a la del hexaariletano. Ha sido posible afirmar la existencia del *diarilnitrogeno* (4). Recientemente, además, ha sido descrito un nuevo radical con N tetravalente: el óxido de difenilnitrogeno (5).

Nosotros intentamos aportar nuestra modesta contribución al estudio de los diarilnitrogenos; a este fin hemos obtenido una nueva tetra-

(1) *Ber. der Deut. Chem. Ges.*, 47, 1472 (1914).

(2) *Ber. der Deut. Chem. Ges.*, 44, 2550 (1911).

(3) *Die Hydrazine Stuttgart*, 1913.

(4) Wieland y Lecher: *Ber. der Deut. Chem. Ges.*, 45, 2600 (1912).

(5) Wieland y Offenbacher: *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, 47, 2111 (1914).

arilhidracina, pero la falta de tiempo nos obliga a presentar incompleto nuestro trabajo. Falta en él el estudio de los productos resultantes de la disociación y otros detalles; con todo, creemos que los resultados obtenidos no están desprovistos de algún interés.

En el año 1894 logró Harries (1) obtener por enérgica metilación de la fenilhidracina, la feniltrimetilhidracina, primer representante de las hidracinas ditiéricas. Un año más tarde inauguraban Chataway e Ingle (2) el capítulo de las tetraarilhidracinas con un procedimiento de obtención que consistía en descomponer por el yodo la diarilamina sódica. El grupo de las tetraarilhidracinas ha experimentado en los últimos siete años un considerable desarrollo, gracias, sobre todo, a los trabajos del profesor Wieland, de Munich (3). La mayor parte de las investigaciones del citado profesor van encaminadas a estudiar una serie de notables disociaciones y desdoblamientos que presentan estos cuerpos debidos a la extraordinaria labilidad de la unión nitrogenada. El estudio de los radicales diarilnitrogenados en que las hidracinas se disocian ha contribuído poderosamente al desarrollo de las ideas modernas sobre los radicales libres.

Un procedimiento de obtención mucho más cómodo y más general que el mencionado de Chataway e Ingle es el propuesto por Wieland (4), que consiste en oxidar directamente la solución etérica, benecénica o acetónica de la diarilamina con el óxido de plata, el óxido de plomo o el permanganato. Por este método hemos conseguido obtener la acetil-p-amino-tetrafenilhidracina, cuerpo cristalizado y bastante sensible a la luz.

Esta hidracina presenta con los ácidos intensas coloraciones, producidas por romperse la molécula nitrogenada. Ya con el ácido acético, y en frío, aparece una intensa coloración violeta; el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico, concentrados, producen un color azul oscuro que, por dilución, pasa a verdé. Esta hidracina en disolución acetónica produce con el ácido clorhídrico etéreo una coloración azul violeta

(1) *Ber. der Deut. Chem. Ges.*, 27, 696 (1894).

(2) *Chem. Soc.*, 67, 1.090 (1895).

(3) *Die Hydrazine von Pr. H. Wieland Stuttgart* (1913), págs. 62 y siguientes. Para la literatura publicada en 1913 y 1914, véase *An. de la Soc. Esp. de Física y Química*.

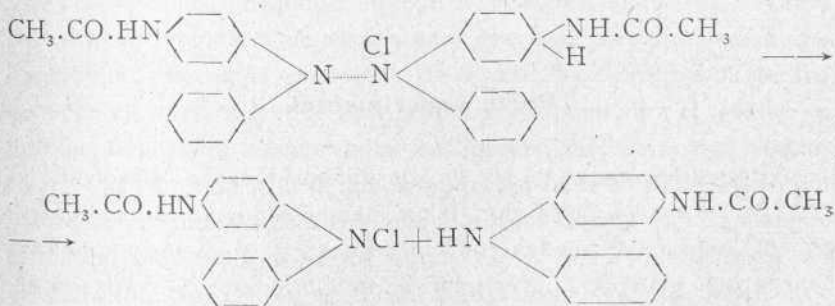
(4) Wieland y Gambarjan: *Ber. der Deut. Ch. Ges.*, 39, 1.500 (1906).

que pasa a verde. Estos productos coloreados tienen verosímilmente carácter quinoideo, como se deduce de las investigaciones de Wieland en cuerpos del mismo grupo (1). La basicidad del nitrógeno, en efecto, crece, generalmente, cuando está unido, como en nuestro caso, a un núcleo quinoideo (2).

Así tenemos, v. gr., que, enfrente de la fenildihidrofenacina, apenas básica, existe producida por una transformación quinoidea el fenazonio fuertemente básico (3).



Así también, en las tetraarilhidracinas que no poseen ningún carácter básico, ni, por tanto, pueden formar sales, por una metamorfosis análoga en el núcleo adquieren carácter básico. Las sales primarias coloreadas de las hidracinas terciarias son muy poco estables y se descomponen rápidamente en la unión nitrogenada. En esta descomposición se forma, junto con la diarilamina, un resto que puede considerarse derivado de la diarilhidroxilamina:



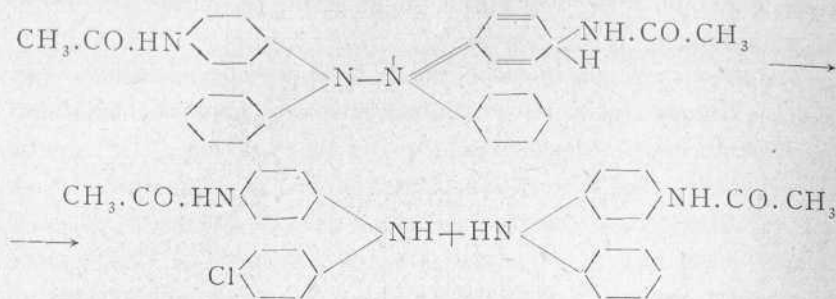
En el caso del ácido clorhídrico aquí estudiado, se forma, como indica la fórmula, la difenilcloroamina. Pero, en este caso, como en la ma-

(1) *Ber. der Deut. Ch. Ges.*, 40, 4.260 (1907).

(2) Compárese con los colores básicos derivados del trifenilmetano.

(3) Kehrman: *Liebigs Ann.*, 322, 69 (1902).

por parte de las tetraarilhidracinas estudiadas, no aparece este cuerpo entre los productos finales de la reacción, sino que por trasposición pasa a clorodiarilamina, derivado clorado en el núcleo:



La capacidad de condensación de las diarilcloraaminas da lugar a una serie de peracinas (1) y de dicloroperacinas (2) no bien estudiadas todavía en el caso presente.

La acetil-p-amino-tetrafenilhidracina se disocia en dos radicales libres, verosímilmente, porque, calentando a fuego directo una disolución bencénica de esta hidracina, aparece un color amarillo rojizo, que, por rápido enfriamiento, se debilita mucho. El estudio de estos radicales, así como el de las peracinas producidas en el desdoblamiento por los ácidos, no puede ocuparme aquí por no tener acabado su estudio.

Parte experimental.

Nitrosodifenilamina.— 50 gr. de difenilamina se disuelven en 200 c. c. de alcohol de 96 por 100, y manteniendo la disolución fuertemente enfriada se añaden con cuidado 45 c. c. de ácido clorhídrico concentrado evitando la precipitación del clorhidrato. Se trata esta disolución con 25 gr. de nitrato sódico disueltos en la menor cantidad de agua posible, teniendo cuidado de mantener el vaso donde la reacción se verifique a -12° y agitando constantemente. Hay que evitar un exceso de nitrato sódico, para lo cual se comprueba la reacción con

(1) *Ber. der Deut. Ch. Gess.*, 41, 3.483 (1908).

(2) *Ber. der Deut. Ch. Gess.*, 45, 2.647 (1912); *ibidem*, 41, loc. cit.

el papel de ioduro potásico almidonado. Debe añadirse nitrito hasta que azulee el papel reactivo. La sim. nitrosodifenilamina se precipita. Se filtra a la trompa y se lava con alcohol. Polvo amarillo de P. F. 66°,5.

20 gr. de sim. nitrosodifenilamina se disuelven en 40 c. c. de éter secado con sodio; se añaden 80 c. c. de alcohol absoluto y al través de esta disolución, enfriándola fuertemente, se conduce una corriente de ClH gaseoso, procurando que la corriente sea lo más rápida posible. Al principio esta disolución se colorea de rojo y al cabo de algunas horas se precipita el clorhidrato de paranitrosodifenilamina. Se filtra a la trompa y se lava con agua. Este clorhidrato se disuelve en sosa y a través de la disolución alcalina se conduce una corriente de anhídrido carbónico. El cuerpo nitroso se precipita, se filtra, se lava y se cristaliza de benceno. Preciosas agujas azules con reflejos metálicos P. F. 143°.

Paraaminodifenilamina.—16 gr. de p-nitrosodifenilamina se disuelven en 150 c. c. de alcohol de 50 por 100. Se reducen con 185 gramos de polvo de cinc, manteniendo la disolución a la ebullición en un matraz con refrigerante de reflujo. Previamente se habrán introducido en el matraz 1,5 gr. de cloruro amónico. El polvo de cinc va añadiéndose en pequeñas porciones; cuando se ha añadido todo el cinc, que habrá decolorado completamente el contenido del matraz, se retira éste del baño de maría, se añaden unas gotas de bisulfito para decolorar, se lava con agua en embudo de separación, se recoge el éter, se seca con cloruro cálcico. Se destila el éter y se cristaliza el residuo en ligroína; finalmente, se recristaliza en ligroína. Hermosas agujas blancas de P. F. 65,5-66°. En la obtención de este cuerpo se producen por oxidación productos coloreados, que al mismo tiempo que disminuyen el rendimiento son difíciles de separar de la aminodifenilamina por cristalización; también se producen sustancias resinosas. Se pueden evitar, en parte, estos inconvenientes, obteniendo esta amina por el procedimiento propuesto por Heuke (1). 10 gr. de p-nitrosodifenilamina se disuelven en 50 c. c. de alcohol; se añaden 10 c. c. de amoníaco concentrado, y al través de esta disolución se pasa una corriente de sulfhídrico hasta que el líquido tome un color amarillento.

(1) *Liebigs Ann.*, 255, 188.

Se añade cuidadosamente agua y se deja en reposo; al cabo de algún tiempo se separa la amina en forma de agujas blancas. Se cristalizan finalmente en ligrofna. Siempre queda un residuo de substancias resinosas rico en amina; para extraerle se trata este residuo por ácido sulfúrico diluído, se filtra y se cristaliza el sulfato, que es finalmente descompuesto por solución diluída de sosa.

Acetilación de la p-aminodifenilamina.—Se tratan 25 gr. de la amina con 30 c. c. de anhídrido acético, se filtra el precipitado formado, se lava con ácido acético glacial y se cristaliza, por último, en este último ácido, P. F. 158°.

Diacetilaminotetrafenilhidracina.—5 gr. de p-acetilaminodifenilamina se disuelven en 60 c. c. de acetona. La acetona debe estabilizarse previamente, para lo cual se hierve durante dos horas con permanganato potásico y se destila sobre permanganato. La solución acetónica de la amina se oxida cuidadosamente con 4 gr. de permanganato potásico finamente pulverizado, agitando con frecuencia y manteniendo la disolución a -12° . Se filtra el líquido, que durante la reacción se ha coloreado, y que a veces presenta olor de isonitrilo debido a una reacción secundaria; se evapora en el vacío, se lava rápidamente el residuo con éter seco y se cristaliza en alcohol. Esta reacción debe verificarse lo más rápidamente posible, cuidando que la temperatura del baño no suba de $40-50^{\circ}$.

Este cuerpo descrito por nosotros por primera vez, se presenta en bellos cristales blancos muy sensibles a la luz. Se disuelven en alcohol, acetona; menos en éter, benceno, xilol y en los demás disolventes orgánicos. No posee punto de fusión exacto, pues esta hidracina se descompone a 100° fundiendo totalmente a 124° .

El análisis elemental da el siguiente resultado: 0,1090 gr. de substancia producen 0,2970 gr. de CO_2 y 0,0574 gr. de H_2O ; 0,2030 gramos de substancia dan a 710 mm. y 16° , 23 c. c. de N.

Calculado.		Hallado.	
74,68 C por 100.		74,31 C por 100.	
5,82 H —		5,90 H —	
12,44 N —		12,50 N —	

Esta hidracina da con el ácido acético intenso color violeta y con el sulfúrico o clorhídrico color azul. 5 gr. de la hidracina fueron di-

sueltos en acetona, se añadieron 10 c. c. de ClH etéreo, produciéndose primero una coloración violácea que pasa pronto a verde.

Se diluye en embudo de separación con 20 c. c. de éter secado con Na y se deja en reposo durante unas horas. Se trata por agua y se separa la capa etérico-acetónica; se seca con cloruro cálcico. Se filtra y se cristaliza el residuo, formado, probablemente, de clorodiacetilaminodifenilamina de alcohol. P. F. 144-146°. El análisis de este cuerpo, así como el aislamiento de la peracina formada en esta reacción no ha sido realizado todavía. Pero creemos que se trata, efectivamente, de la clorodiarilamina, porque tratando 0,5 gr. de p-acetilaminodifenilamina en solución clorofórmica por 0,62 gr. de cloro (exactamente la cantidad teórica) se produce un cuerpo que presenta propiedades parecidas al obtenido en el desdoblamiento de la hidracina. Su P. F. es de 144,5°.

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LAS OXIDACIONES PRODUCIDAS POR LOS ÓRGANOS ANIMALES

POR EL

DR. LEOPOLDO LÓPEZ PÉREZ

(Sesión del 20 de Octubre de 1915.)

INTRODUCCIÓN

Resulta tan interesante tratar de inquirir de qué naturaleza es el agente que produce las oxidaciones de ciertos reactivos por los órganos animales, que Palladin, Batelli, Stern, Bertrand, Henaul, Van Duuren, Pozi-Escot, Enríquez, Sicard, etc., etc., han practicado distintas investigaciones en este sentido.

Mas la complejidad en los fenómenos vitales es tan grande, que se comprende cuán diferentes han de ser las reacciones *in vitro* a como se veriquen en el seno de la materia viva.

Y conocida la propiedad tan interesante de conservar los tejidos su vitalidad durante varias horas (en ciertas condiciones), ¿podríamos hacer un estudio de los fenómenos de oxidación en condiciones lo más parecidas a como se verifican *in vitro* dichos procesos?

Ahora bien; en el estudio de los fenómenos de oxidación producidos por los órganos animales, tropezamos con la dificultad de no haber podido encontrar aún reactivos que se encuentren normalmente en los organismos.

De aquí que en el estudio de las oxidaciones en los organismos vegetales, se hayan conseguido resultados más satisfactorios, por haberse empleado como reactivos, substancias que se encuentran normalmente en los seres vivos (1).

(1) Esto fué ya tratado en un trabajo anterior: L. López Pérez. *Contribución al estudio de las oxidadas*. Tesis doctoral; Madrid, 1913.

No obstante no se crea por esto que está aún bien definido el papel que ejercen ciertas substancias contenidas en los vegetales y que se consideran como oxidadas.

Por una comunicación presentada por J. Wolff a la Sociedad de Química Biológica de París, en Marzo de 1914 (1) se demuestra, que el ennegrecimiento producido cuando se corta una manzana y se deja al contacto del aire, no es producido por una oxidasa, como hasta aquí se creía, sino que es debido a la formación de un peróxido.

Mas hay aún otra prueba que indica la disparidad de criterio que reina referente a las propiedades que se asignan a los grupos que se forman con las oxidadas.

J. Wolff demuestra que para el funcionamiento de las peroxidadas no se necesita el concurso del peróxido en determinados casos (2).

¿Cómo, pues, definir la acción que corresponde a cada uno de los grupos que de las oxidadas se forman en la actualidad?

No obstante, y aun considerando que el estudio por mí practicado adolecerá del defecto de todos los verificados, siempre que se trate de investigar los fenómenos de oxidación producidos por los órganos animales, quiero completar en lo posible el trabajo por mí hecho (3), habiéndome impulsado a ello la amabilidad extremada del profesor F. Batelli, que tuvo la atención de enviarme sus notables trabajos sobre catalizadores de oxidación en los tejidos animales.

La introducción en la ciencia del nuevo catalizador de Batelli, «la oxidona», existente en los tejidos animales y que resiste al lavado de los mismos sin perder su propiedad oxidante, me indujo a practicar diferentes investigaciones empleando órganos de hombre, conejo y gato, ya que estas especies animales fueron las empleadas por mí en la investigación de las oxidadas.

Y como quiera que los reactivos por mí empleados en la investigación de los fermentos oxidantes solubles fueron el aldehído salicílico y los difenoles, he creído oportuno emplear estos reactivos en la investigación de los catalizadores de Batelli (4), considerados como insolubles.

(1) *Annales de la Brasserie et de la distillerie*; Mayo, 1914.

(2) *Comp. R. de l'Acad. de Sciences*; 30 Septiembre, 1912.

(3) Tesis citada, 1913.

(4) *Bulletin de la Société de Biologie de Paris*; 1 Février, 1913, y 1 Mars 1913. («Biochemische Zeitschrift», citados en la bibliografía.)

No obstante, me propongo, en investigaciones ulteriores, ocuparme de la investigación en los órganos humanos de estos catalizadores empleando como reactivo los usados por Batelli (p-phenilenodiamina y ácido succínico).

En el presente trabajo me ocuparé únicamente de hacer el estudio de la oxidación de los reactivos antes dichos, empleando pulpa de órgano, con el fin de ver las diferencias que se observan en las especies animales citadas, según se emplee pulpa o mácerado de órgano, y según los ensayos se verifiquen en solución alcohólica o acuosa; viendo, además, el influjo que ejerce el aire sobre las oxidonas existentes en los tejidos.

Consideraciones generales sobre los catalizadores de oxidación existentes en los tejidos animales.

Admitida, siquiera sea provisionalmente, la división hecha por nosotros de los fermentos oxidantes en:

- 1.º, aeroxidases u oxidases propiamente dichas;
- 2.º, anaeroxidases o catalasas;

subdividiendo el segundo grupo en dos secciones:

- a) catalasas verdaderas;
- b) pseudo-catalasas o peroxidiasas;

nos encontramos actualmente con otra clase de sustancias diferentes en un todo, según Batelli, a las oxidases, pero que como éstas tienen propiedades oxidantes bien manifiestas.

A más de otras diferencias que se advierten en esta clase de catalizadores, la de ser insolubles en el agua y resistir el lavado de los tejidos sin perder sus propiedades oxidantes es su característica esencial.

Con la introducción del nuevo catalizador, al que Batelli denomina «oxidona», los grupos formados con los fermentos oxidantes sufren una verdadera dislocación; pues al admitir este nuevo catalizador, si hemos de persistir en la idea de mantener la teoría de *la oxidasa* como medio de explicarnos las oxidaciones producidas por los órganos animales, nos vemos en la precisión de alterar los grupos que hicimos de los fermentos oxidantes.

Así, pues, podríamos clasificar éstos del siguiente modo:

1.º, Fermentos oxidantes directos:

- a) solubles en el agua: oxidasas;
- b) insolubles en el agua: oxidonas.

2.º, Fermentos oxidantes indirectos:

- a) catalasas verdaderas;
- b) peroxidastatasas o pseudocatalasas.

Mas esta división resulta algo artificial toda vez que el grupo de las oxidonas no está aún bien estudiado (1), no habiéndose practicado investigaciones que demuestren la existencia de las mismas en los tejidos vegetales.

Y si en los tejidos animales no se ha demostrado aún la presencia de la *oxidasa*, ni en los vegetales la de la *oxidona*, ¿es lógico admitir que en los tejidos se encuentren dos clases de substancias oxidantes que, llamémoslas fermentos oxidantes o catalizadores oxidantes, son las que originan la oxidación de determinados reactivos puestos en contacto con el tejido?

¿No sería más lógico atribuir estos fenómenos de oxidación a un solo catalizador que obrando en tales o cuales circunstancias produce diferentes efectos?

Digamos dos palabras acerca del catalizador de Batelli «la oxidona», ya que de los otros nos hemos ocupado en trabajos anteriores.

Experiencias practicadas por Batelli y Stern (1).

Estudiando la oxidación de ciertos reactivos por los tejidos animales descubrieron en éstos un nuevo catalizador oxidante, «la oxidona», que se diferencia netamente de la «oxidasa» por los siguientes caracteres:

(1) Para corroborar nuestra opinión, véase la nota presentada por Batelli y Stern a la *Société de Biologie de Paris*, tomo LXXIV, pág. 437, 1913, en la que se hace constar la solubilidad de las oxidonas, siendo así que uno de los caracteres diferenciales con las oxidasas era no ser aquéllas solubles en el agua.

(2) *Comptes rendus de la Société de Biologie de Paris*, 1913, tomo XLVI, página 212; tomo LXXIV, pág. 437.

CARACTERES DIFERENCIALES ENTRE LAS OXIDASAS Y LAS OXIDONAS

A.-OXIDASAS

B.-OXIDONAS

Solubilidad	Fácilmente solubles en H ₂ O.....	Insolubles en H ₂ O. (1)
Acción del alcohol	Precipitan, no destruyéndose la acción oxidante..	Destruyen rápidamente la actividad oxidante aun empleando dosis débiles.
Acción del calor	<p>Si los tejidos o extractos acuosos se someten a 60° C. durante 15' se debilita poco su actividad oxidante; no advirtiéndose ningún efecto apreciable si la temperatura es de 55° C. (2).....</p> <p>Temperatura óptima = 55° C.....</p>	<p>Son grandemente debilitadas a 55° C. y destruidas casi completamente a 60° C.</p> <p>Temperatura óptima = 40° C.</p>
Acción de la tripsina	No ejerce ninguna acción.....	Las destruye rápidamente.
Localización en los tejidos	Existen en gran cantidad en ciertos órganos, como el riñón, hígado, bazo, etc., etc.; no existiendo en cantidad apreciable en los músculos, cerebro, etc.	Existen en cantidad más o menos elevada en casi todos los tejidos.

(1) Posteriormente a la presentación de este trabajo, fué leída ante la *Société de Biologie de Paris*, una nota, en la que Batelli y Stern, afirman que las oxidasas se disuelven en el agua.

(2) Como se ve claramente, Batelli atribuye la acción oxidante de los tejidos o extractos acuosos de los mismos a las oxidasas. Nosotros opinamos con Henault, que la oxidación en los tejidos no puede explicarse por la teoría de «la oxidasa».

Dichos autores han formado dos grupos con las sustancias catalíticas:

- 1.º Las oxidasas.
- 2.º Las oxidonas.

Incluyen en el primero la alcoholoxidasas, tiroxinoxidasas, uricoxidasas y xantinoxidasas.

Constituyen el segundo grupo la citricoxidona, succinicoxidona y parafenilendiaminoxidona.

El segundo grupo no solamente presenta diferencias con el primero, sino que, aun dentro de aquél, se advierten entre las sustancias en él incluídas.

Y si bien las oxidonas no están bien caracterizadas (ni mucho menos diferenciadas, pues en algunos órganos no puede saberse claramente si se trata de varios catalizadores o de un solo catalizador), no deja de resultar interesante el estudio de esta teoría.

Veamos, pues, en qué consiste:

Estudiando Vernon la oxidación de una mezcla de a-naftol y p-phenilendiamina llegó a la conclusión de que del mismo modo que por oxidación *in vitro* se produce indofenol (I), puesto el reactivo en contacto de los tejidos se llega al mismo resultado, estableciendo ciertas leyes, referentes al proceso de oxidación y en las que intervienen como factores principales la concentración, peso, etc. etc., tanto de los substractus como del reactivo, estudiando en trabajos posteriores la influencia que ejerce la temperatura, ácidos, álcalis, etc., etc.

Batelli y Stern emplean como reactivo en la investigación del poder de oxidación de los tejidos los ácidos fórmico, málico, fumárico, cítrico y succínico y la p-phenilendiamina, llegando a obtener resultados francamente positivos.

Por último, nosotros hemos demostrado experimentalmente la oxidación del aldehído salicílico y difenoles (Pirocatequina e Hidroquinona) enfrente de gran cantidad de órganos de hombre (2), conejo y gato (3).

(1) Figuini estudia microquímicamente la reacción del indofenol, con la tela coroides y el líquido cerebro-espinal, obteniendo reacción positiva.

(2) *Boletín de la Real Academia de Ciencias*; Madrid, Febrero a Mayo de 1915. *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*. Año XIII, tomo XIII; Junio, 1915.

(3) Los resultados obtenidos con estas especies animales han sido expues-

Investigación de los catalizadores de oxidación (insolubles) empleando tejidos de hombre, conejo y gato, y como reactivos el aldehído salicílico y los difenoles (Pirocatequina e Hidroquinona).

Habiendo demostrado experimentalmente que todos los órganos de la especie humana oxidan los difenoles, y el aldehído salicílico alguno de ellos (como la piel, corazón y pulmón), creí había de resultar interesante hacer extensivo ese estudio, no solamente a todos los órganos, empleando el aldehído salicílico como reactivo, sino hacer extensivas las investigaciones a algunas especies animales, aplicando como reactivo los difenoles, cuerpos ya empleados en mis primeros trabajos.

Parecerá extraño que se usen nuevamente los difenoles en esta clase de investigaciones, a pesar de declarar en un trabajo anterior (I) no haber conseguido demostrar la presencia de las oxidasas en los tejidos animales; mas los resultados experimentales por mí obtenidos, demuestran un poder oxidante positivo en la mayor parte de los casos. Y habiendo empleado en aquellas investigaciones macerado de órganos, en el presente trabajo emplearemos pulpa lavada de órgano.

Además, como los reactivos por mí empleados han sido en ciertos casos en solución alcohólica, resulta interesante ver el influjo que ejerce el alcohol en las oxidaciones empleando los difenoles como reactivo, pues siendo una de las propiedades características de las *oxidonas* la de ser destruídas por el alcohol, aun empleado a dosis débiles, hay que suponer que después de lavado el órgano repetidas veces y puesta en contacto la pulpa con el reactivo alcohólico, éste no deberá sufrir otra oxidación que la que corresponda a la oxidación espontánea del reactivo (en la solución que se estudia) en contacto del aire.

Lo contrario denotará la existencia de una substancia que tiene la

tos en parte (conejo) en el trabajo titulado *Contribución al estudio de la oxidación*. Tesis doctoral; Madrid, Junio, 1913.

Los demás serán expuestos en este trabajo.

(1) *Bol. de la R. Acad. de C. E., F., Q. y N.*; Marzo, 1915.

An. de la Soc. Esp. de F. y Q.; 5 Junio, 1915.

propiedad de activar la oxidación del reactivo, por contacto del órgano que se estudia.

La oxidación de los difenoles en contacto del aire viene representada por el siguiente:

Cuadro indicador de la oxidación de los difenoles (Pirocatequina e Hidroquinona), en contacto del aire a la temperatura de 40° C. durante ocho días.

		Solución $\frac{10}{10}$ gas- tada de hiposul- fito sódico. — Centímetros cúbos.	Quinona corres- pondiente a los 10 c. c. de reac- tivo ensayado.
Pirocatequina...	En solución...	Alcohólica.....	0,001419
		Acuosa.....	0,000946
Hidroquinona...	En solución...	Alcohólica.....	0,00236
		Acuosa.....	0,001419

Además, empleando el aldehído salicílico, podemos estudiar experimentalmente la acción que ejercen los aldehídos sobre las oxidonas contenidas en los tejidos.

Y considerando que el método por mí empleado no difiere más que en pequeños detalles del usado en las investigaciones cuando se emplea macerado de órgano (I) no nos ocuparemos de él, haciéndolo de un modo sumamente breve del

Método de preparación de los tejidos animales en la investigación de las oxidonas en los mismos.

Tomados éstos, pasadas las veinticuatro horas de la muerte del animal, se trituran con trozos de vidrio perfectamente limpios, lavándolos durante dos o tres veces con agua destilada.

Sedean en maceración con agua (con Cl Na , Fl Na toluol o $\text{Cl Na} + \text{CHCl}_3$) en un sitio ventilado durante veinticuatro horas, al cabo de las que se separa por decantación el líquido.

Se toma la pulpa y se pone en contacto del reactivo, colocando el todo en la estufa a la temperatura de 40°C . durante ocho días, agitando de vez en cuando.

Transcurrido este tiempo se procede a la valoración de la quinona formada a expensas del tejido después de lavado.

En el caso de emplear el aldehído salicílico como reactivo, se procede en un todo como en el caso anterior, hasta el momento de agregar el reactivo al tejido.

En este caso particular, después de agregado el aldehído al tejido, se agita con el fin de interponer en lo posible el reactivo con la pulpa del órgano, agregando después una cantidad de agua para evitar en lo posible la acción directa del aire.

En cuanto a la separación del aldehído del ácido salicílico formado hemos seguido la técnica de Henault (1) y que fué expuesta ya con todo detalle (2).

Ahora bien, tanto en el caso de emplear el aldehído salicílico, como los difenoles en la investigación del poder oxidante de los órganos, hemos practicado las investigaciones en frascos de Pasteur, que pueden llenarse por completo de líquido, cerrándolos herméticamente con una pinza de presión o hemos verificado los ensayos dejando que actúe el aire (3).

Veamos los resultados experimentales por nosotros obtenidos:

(1) *Bulletin de l'Academie Royale de Belgique.*

(2) López Pérez: Tesis citada.

(3) *Rev. de la R. Acad. de C. E., F. y N.*, pág. 14; Febrero a Mayo de 1915.

INVESTIGACIÓN DE LAS OXIDONAS

Cuadro demostrativo de las variaciones del poder oxidante de algunos órganos correspondientes a varias especies animales empleando pulpa lavada de órgano y como reactivo los difenoles (Pirocatequina e Hidroquinona).

ÓRGANOS ESTU- DIADOS	ESPECIE ANIMAL	Solución de Hidroquinona al 2 por 100.						Solución de Pirocatequina al 2 por 100.								
		ALCOHÓLICA			ACUOSA			ALCOHÓLICA			ACUOSA					
		Poder oxidante.		Referido a 100 gramos de órgano total del órgano.	Poder oxidante.		Referido a 100 gramos de órgano total del órgano.	Poder oxidante.		Referido a 100 gramos de órgano total del órgano.	Poder oxidante.		Referido a 100 gramos de órgano total del órgano.			
Cerebro...	{ Hombre... Conejo... Gato...}	1	2	3,7799	0,000	0,000	0,000	1	2	0,00946	0,0473	0,000	1	2	0,000	0,000
		0,3784	0,0946	0,132	0,000	0,10320	0,0283	0,02074	0,000	0,02878	0,00473	0,000	0,000	0,000	0,0052	0,000
		Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =
Cerebelo...	{ Hombre... Conejo... Gato...}	1	2	0,0567	0,02492	0,03489	0,000	1	2	0,7095	1,0642	0,000	1	2	0,000	0,000
		0,03784	0,000	0,01895	0,0045	0,00472	0,000	0,10847	0,000	0,000	0,00425	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =
Bazo	{ Hombre... Conejo... Gato...}	1	2	1,2416	0,000	0,000	0,000	1	2	0,0283	0,05959	0,000	1	2	0,000	0,000
		0,5912	0,5203	0,2436	0,0378	0,4304	0,0279	0,4465	0,0331	0,01419	0,1702	5,0232	0,000	0,000	0,000	0,000
		Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =
Hígado...	{ Hombre... Conejo... Gato...}	1	2	0,0944	0,000	0,0567	0,000	1	2	0,0157	0,0141	0,000	1	2	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,1019	0,0567	0,0700	0,000	0,0261	0,000	0,07568	0,000	0,08022	0,000	0,000	0,000	0,000
		Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =
Páncreas...	{ Hombre... Conejo... Gato...}	1	2	0,0378	0,000	0,000	0,000	1	2	0,2838	0,1305	0,000	1	2	0,000	0,000
		0,0946	0,86206	2,1551	0,189	0,0435	0,0450	0,8588	0,8703	2,1471	2,2628	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =
Riñón	{ Hombre... Conejo... Gato...}	1	2	0,165	0,000	0,0946	0,000	1	2	0,0473	0,0075	0,000	1	2	0,000	0,000
		0,1180	8,2775	3,351	0,000	0,000	0,000	0,1419	0,1352	0,3784	0,2483	5,3732	0,000	0,000	0,000	0,000
		Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =
Pulmón...	{ Hombre... Conejo... Gato...}	1	2	0,0567	0,000	0,0715	0,000	1	2	0,000	0,02118	0,000	1	2	0,000	0,000
		0,000	0,0567	0,000	0,01492	0,000	0,0233	0,000	0,0141	0,0383	0,000	0,01879	0,000	0,000	0,000	0,000
		Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =
Corazón...	{ Hombre... Conejo... Gato...}	1	2	0,0023	0,0472	0,000	0,000	1	2	0,000	0,000	0,000	1	2	0,000	0,000
		0,0394	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =
Testículos.	{ Hombre... Conejo... Gato...}	1	2	0,0514	0,0484	0,000	0,000	1	2	0,0545	0,0261	0,000	1	2	0,000	0,000
		0,1072	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =	Ox =

INVESTIGACIÓN DEL PODER OXIDANTE EN DISTINTOS ÓRGANOS ANIMALES

Cuadro demostrativo general de los resultados experimentales obtenidos.

ÓRGANO EMPLEADO	ESPECIE ANIMAL	OBJETO DE ESTUDIO	Reactivo ensayado.	PODER OXIDANTE						
				Referido a 100 gramos de órgano.			Referido al peso total del órgano.			
				Empleando pulpa.		Empleando macerado.	Empleando pulpa.		Empleando macerado.	
				En solución alcohólica.	En solución acuosa.	En solución alcohólica.	En solución acuosa.	En solución alcohólica.	En solución acuosa.	
Cerebro.	Hombre ..	Ox =	Pirocatequina.	0,0287	0,0000	0,045	0,2978	0,0000	13,263	0,469
			Hydroquinona.	0,3652	0,0000	0,075	3,7799	0,0000	15,672	0,776
			Aldehído salicílico	0,0690	0,0326	0,2070	0,707	0,859	2,7022	2,9989
Cerebro.	Conejo ...	Ox =	Pirocatequina.	0,4257	0,0094	0,0000	5,0232	0,1116	0,0000	0,000
			Hydroquinona.	0,0946	0,0096	0,029	0,132	0,0094	0,004	0,002
			Aldehído salicílico	0,2760	0,2760	0,4968	0,0270	0,0270	0,0596	0,0596
Cerebro.	Gato	Ox =	Pirocatequina.	0,1277	0,0507	0,0946	0,0178	0,0113	0,0141	0,0056
			Hydroquinona.	0,1570	0,1092	0,1892	0,0238	0,0207	0,0283	0,0141
			Aldehído salicílico	0,0414	0,0414	0,3312	0,0045	0,0045	0,0496	0,0496
Cerebro.	Hombre ..	Ox =	Pirocatequina.	0,4257	0,0000	0,056	1,0642	0,0000	2,270	0,085
			Hydroquinona.	0,0378	0,0249	0,113	1,0567	0,0348	2,438	0,170
			Aldehído salicílico	0,0966	0,1242	1,1154	1,2240	0,2036	1,6146	1,7388
Cerebro.	Gato.	Ox =	Pirocatequina.	0,1664	0,0756	0,0000	0,0242	0,0037	0,000	0,000
			Hydroquinona.	0,4737	0,0945	0,0000	0,0181	0,0047	0,0000	0,000
			Aldehído salicílico	0,1056	0,1056	0,0468	0,0000	0,0000	0,0258	0,0258
Bazo	Hombre ..	Ox =	Pirocatequina.	0,0083	0,0004	0,023	0,0595	0,0208	4,845	0,036
			Hydroquinona.	0,5912	0,0000	0,353	1,2416	0,0000	7,709	0,537
			Aldehído salicílico	0,0552	0,0552	0,1214	0,1214	0,1214	0,1435	0,1435
Higado.	Hombre ..	Ox =	Pirocatequina.	0,4257	0,0094	0,037	5,0232	0,1116	20,729	0,442
			Hydroquinona.	0,3108	0,0331	0,218	0,0279	0,4304	30,472	2,501
			Aldehído salicílico	0,3860	0,2070	0,828	4,5102	2,2730	9,9935	3,9997
Higado.	Conejo ...	Ox =	Pirocatequina.	0,0157	0,0000	0,0000	0,0141	0,0000	0,009	0,000
			Hydroquinona.	0,0157	0,0315	0,0110	0,0141	0,0261	0,018	0,009
			Aldehído salicílico	0,0517	0,0517	0,0920	0,0445	0,0445	0,0828	0,0828
Páncreas.	Hombre ..	Ox =	Pirocatequina.	0,0756	0,0378	0,0236	0,0802	0,0469	0,0808	0,0212
			Hydroquinona.	0,0944	0,0507	0,0473	0,1019	0,0703	0,1078	0,0485
			Aldehído salicílico	0,0276	0,0276	0,2208	0,0276	0,0276	0,2119	0,2119
Páncreas.	Hombre ..	Ox =	Pirocatequina.	0,2838	0,1064	0,047	0,1305	0,0425	1,001	0,018
			Hydroquinona.	0,0946	0,0000	0,0000	0,0378	0,0000	1,008	0,000
			Aldehído salicílico	0,0724	0,0724	0,1293	0,0376	0,0376	0,0621	0,0621
Higado.	Hombre ..	Ox =	Pirocatequina.	0,8703	0,0000	0,236	2,2628	0,0000	13,486	0,638
			Hydroquinona.	0,8727	0,1892	0,354	2,2171	0,0150	13,486	0,957
			Aldehído salicílico	0,3933	0,1351	0,5668	1,8630	0,7952	1,8630	0,9439
Higado.	Conejo ...	Ox =	Pirocatequina.	0,0473	0,0000	0,326	0,0075	0,0000	1,3486	0,638
			Hydroquinona.	0,1180	0,0946	0,354	0,0155	0,0141	1,3486	0,957
			Aldehído salicílico	0,0345	0,0345	0,5520	0,0048	0,0048	0,0828	0,0828
Higado.	Gato.	Ox =	Pirocatequina.	0,0473	0,0124	0,0124	0,0124	0,0124	0,0122	0,0023
			Hydroquinona.	0,0473	0,0473	0,0296	0,0296	0,0296	0,0047	0,0047
			Aldehído salicílico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Higado.	Hombre ..	Ox =	Pirocatequina.	0,8784	0,0094	0,0000	5,3732	0,1668	21,22	0,000
			Hydroquinona.	0,473	0,0000	0,042	8,2775	0,0000	26,53	0,281
			Aldehído salicílico	0,2298	0,0597	0,1072	3,9971	1,0801	2,5668	2,0046
Higado.	Conejo ...	Ox =	Pirocatequina.	0,0567	0,0354	0,0578	0,152	0,152	0,000	0,000
			Hydroquinona.	0,1393	0,1419	0,1421	0,1421	0,1421	0,0652	0,0652
			Aldehído salicílico	0,0149	0,0000	0,0000	0,0187	0,0000	0,0236	0,0236
Higado.	Gato.	Ox =	Pirocatequina.	0,0569	0,0149	0,0236	0,0715	0,0211	0,0979	0,0979
			Hydroquinona.	0,3450	0,3450	0,690	0,4036	0,4036	0,7452	0,7452
			Aldehído salicílico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Higado.	Hombre ..	Ox =	Pirocatequina.	0,0141	0,0000	0,0000	0,0383	0,0000	2,625	0,000
			Hydroquinona.	0,0236	0,0004	0,0000	0,0637	0,0293	3,027	0,0805
			Aldehído salicílico	0,0423	0,0345	1,1255	0,1521	0,1035	1,8103	3,3768
Higado.	Conejo ...	Ox =	Pirocatequina.	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
			Hydroquinona.	0,0394	0,0472	0,026	0,0029	0,0023	0,006	0,001
			Aldehído salicílico	0,0366	0,0366	0,690	0,0013	0,0013	0,0414	0,0414
Higado.	Hombre ..	Ox =	Pirocatequina.	0,0545	0,0000	0,068	0,0261	0,000	1,725	0,025
			Hydroquinona.	0,1072	0,0489	0,078	0,0514	0,0264	1,740	0,031
			Aldehído salicílico	0,1242	0,2156	0,4968	0,0621	0,1035	0,3122	0,2533

En vista de los resultados obtenidos, creo oportuno hacer las siguientes observaciones:

1.^a Resulta positiva la oxidación de los difenoles por los órganos animales, no siendo constante el grado de oxidación para un órgano dado, variando, según el reactivo puesto en contacto, la naturaleza del medio y la presencia o ausencia del aire. El poder oxidante de un órgano enfrente de un reactivo determinado en el caso de emplear pulpa lavada de órgano, es menor que cuando se emplea macerado del mismo órgano.

2.^a Los difenoles, en solución alcohólica, se oxidan puestos en contacto con todos los órganos.

Estos resultados demuestran claramente, que en gran parte de los órganos animales, existe una substancia cuya naturaleza desconocemos, y que tiene la propiedad de activar la oxidación de los difenoles; pues viendo que el grado de oxidación espontánea que corresponde a los difenoles puede representarse por las cifras indicadas en el cuadro antes expuesto, resulta evidente el aumento del grado de oxidación del reactivo, en gran número de experiencias practicadas.

En otras, por el contrario, puesto el reactivo en contacto del órgano, no se acusa aumento en el grado de oxidación del mismo.

Y si, como hemos visto, el alcohol tiene la propiedad de destruir las *oxidonas*, no puede atribuirse a éstas la oxidación del reactivo, puesto en contacto del tejido, lavado con agua repetidas veces.

Empleando en cambio alcohol metílico, hemos comprobado que los difenoles no se oxidan espontáneamente en contacto del aire, no haciéndolo tampoco cuando se ponen en contacto de un órgano dado (al estado de pulpa o de macerado).

Esto nos demuestra que el catalizador existente en los órganos animales, y que produce en el seno del agua o del alcohol etílico la oxidación de los difenoles, queda destruido en su actividad por el alcohol metílico.

3.^a Es evidente la acción paralizante que ejerce el FINa en las oxidaciones producidas por los órganos animales, llegando a anularse por completo la oxidación cuando se opera en una atmósfera con poco aire.

En cuanto al aldehído salicílico podemos manifestar que:

1.^o El grado de oxidación es variable, siendo mayor, generalmente, empleando macerado que pulpa de órgano; habiéndose observado

que tanto en uno como en otro caso, no solamente la oxidación no se verifica en razón directa de la cantidad de aldehído, sino que, antes por el contrario, se verifica la oxidación hasta cierto límite, desde el cual sufre una degradación el poder oxidante.

Esto está en armonía con lo sustentado por Batelli acerca de la acción paralizante que ejercen los aldehídos sobre las oxidaciones (1).

2.º La acción del aire, tanto en el caso de emplear pulpa como macerado de órgano, favorece la oxidación del aldehído salicílico por los órganos animales.

3.º El FINa parece no ejercer acción manifiesta en la oxidación del aldehído salicílico por los órganos animales.

* * *

Y, como resumen de las experiencias practicadas, podemos concluir: «que en los fenómenos de oxidación producidos por los órganos animales sobre el aldehído salicílico y los difenoles (pirocatequina e hidroquinona) parece intervenir un catalizador cuya naturaleza no es conocida aún, no pudiendo atribuirse dicha acción oxidante al catalizador de Batelli, «la oxidona», toda vez que, como hemos visto, no presenta los caracteres asignados a dicho catalizador (2).

Trabajo de los Laboratorios de Anatomía Patológica y Química general de la Universidad de Valladolid.

(1) Para el caso en que hemos empleado pulpa lavada de órgano.

(2) Por la nota ya citada de Batelli y Stern, publicada posteriormente a la presentación de este trabajo, podría ya incluirse en el grupo de las oxidonas al catalizador que origina la oxidación de los reactivos por nosotros empleado.

Mas habiendo llegado Batelli y Stern a la conclusión de que las oxidonas son destruidas por el alcohol, y habiendo sido comprobada por nosotros dicha acción destructora, únicamente para el alcohol metílico, mas no para el etílico, en el seno del cual puede desarrollarse dicha acción oxidante, no puede admitirse que la oxidación sea producida por dicho catalizador específico.

BIBLIOGRAFÍA

- BATELLI et STERN.—«Recherches sur la catalase dans l'organisme animal». («Extraito dall'Archivio di Fisiologia», vol. II, fasc. IV; Maggio, 1905.)
- F. BATELLI und L. STERN.—«Die Katalase. Sonderabdruck Aus: Ergebnisse Der Physiologie, Herausgegeben von L. Asher und K. Spiro», x Jahrgang, s. 531-596. (Wiesbaden, 1910.)

**Brochemische Zeitschrift. Beiträge zur chemischen Physiologie
und Pathologie (Berlin).**

- F. BATELLI und L. STERN.—«Über die Peroxydasen der Tiergewebe». (18 Juli 1908.)
- «Zur Kenntnis des Peneins». (Mai, 1911.)
- «Die Oxydation der Citronen, Apfel und Fumarsäure durch Tiergewebe». (25 Februar, 1911.)
- «Wirkung des Trypsins auf die verschiedenen. Oxydationsvorgänge in den Tiergeweben». (12 Juni, 1911.)
- «Einfluss verschiedener Faktoren auf die Oxydation des p-phenylendiamins durch die Tiergewebe». (Oktober, 5, 1912.)
- «Oxydation des p-phenylendiamins durch die Tiergewebe». (5 Oktober 1912.)
- «Untersuchungen über die Atmung zerriebener Insekten». (16 August, 1913.)
- «Intensität des respiratorischen Gaswechsels der Insekten». (16 August, 1913.)
- «Die Tyroxinoydase, die Polyphenoloydase und die oxydone bei den Insekten». (16 August, 1913.)
- «Einfluss der aldehyde auf die oxydone». (19 Mai, 1913.)
- «Einfluss der Anaesthetica auf die oxydone». (19 Mai, 1913.)

Comptes rendus des séances de la Société de Biologie de Paris.

- F. BATELLI.—«Emploi del acide formique comme réactif des peroxydases animales», t. LXV, pag. 68. (11 Juillet, 1908.)
- F. BATELLI et L. STERN.—«Recherches sur la pénétration et le processus respiratoire fondamental.» (1908.)
- «Oxydation des acides malique, fumarique, et citrique par les tissus animaux», t. LXIX, pag. 552. (17 Decembre, 1910.)
- «Action de la trypsine sur la respiration et les différents processus oxydatifs des tissus animaux», t. LXX, pag. 744. (13 Mai, 1911.)
- «L'action des poisons sur les combustions organiques, étudiées ou moyen de leur influence sur l'oxydation de l'acide succinique par les tissus», t. LXXI, pag. 154. (22 Juillet, 1911.)

- F. BATELLI ET L. STERN.—«Caractères distinctifs entre les oxydases et les oxydones», t. LXXIV, pag. 212. (1 Février 1913.)
- «Recherches sur la constitution des oxydones», t. LXXIV, pag. 437. (1 Mars, 1913.)
- «Influence de la destruction de la esturcture cellulaire sur les differents processus d'oxydations dans les tissus animaux», t. I, pag. 575. (1914.)
- «Passage des oxydones dans les extraits agneux des tissus», t. II, pag. 308. (1914.)

Comptes R. Acad. de Sciences de Paris.

- J. WOLFF.—«Sur quelques propriétés nouvelles des peroxydases et sur leur fonctionnement en l'absence de peroxydes», t. 155, pag. 618. (30 Septembre, 1912.)

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LOS NITROFENANTRENOS

FOR

Don ADOLFO MELÓN

PROFESOR AUXILIAR DE LA UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

(Sesión del 21 de Octubre de 1915.)

I

Existen en el esquema fenantrénico los átomos de carbono 9 y 10, de condición singular, cual es la de no formar parte integrante de núcleo. Esta condición fué ya, bien que tácitamente, establecida por Graebe, pues resulta de deducción inmediata de la síntesis fenantrénica a partir del estilbena, debida al citado experimentador. Siendo el estilbena el resultado del engarce de dos núcleos bencénicos por una cadena eténica, son precisamente los carbonos de esta cadena los que pasan a los lugares 9 y 10 en el esquema del fenantreno.

Hay, pues, en él carbonos de dos condiciones. Doce de ellos, integrando núcleos; dos, los ya citados, no integrándolos. Esta identidad con el antraceno no va más allá. El esquema antracénico, por su simetría respecto a los ejes x e y , no acepta sino tres monosustituciones: los derivados α , β y γ . El esquema fenantrénico, tan sólo simétrico respecto a x , acepta teóricamente hasta cinco monosustituídos. En caso alguno son conocidos en tan elevado número; de oxifenantrenos se conocen cuatro: los 2, 3, 4 y 9; mas como, por lo demás, el esquema aceptado no se opone a ninguna conclusión experimental, hay que aceptar por descubrir los monosustituídos hasta cinco en todos los casos.

Esto aparte, y reparando tan sólo en los dos grupos distintos de carbonos que lo forman, se comprende, y no pretendo aquí descubrir-

lo, el interés extraordinario que presenta cada acción química dirigida hacia uno u otro de ambos grupos, por la influencia que en sus posibilidades y particulares circunstancias impriman esas dos tan netamente distintas condiciones.

Caso es este muy distinto del caso ejemplar del tolueno, donde también existen carbonos de los dos grupos; pues en el tolueno la conexión molecular de ambos es tan ligera, que de ningún modo puede compararse a la intimidad estructural extraordinaria que en el fenantreno los reúne. Hidroxilando el carbono metílico del tolueno aparece un alcohol de caracteres funcionales idénticos a los acíclicos; hidroxilando los carbonos 9 y 10 del fenantreno aparece una como pinacona etilénica, que en las cadenas abiertas no tiene paralelo. Éste, como único, de entre mil ejemplos de conclusión parecida que pueden citarse.

Este trabajo, contribución personal harto insignificante a la altísima labor patriótica del Congreso de las Ciencias, se limita a la nitración directa del fenantreno, en orden a establecer las circunstancias de la operación en los variados casos a que la heterogeneidad estructural de núcleo elegido dé lugar.

II

Los carbonos que no integran núcleo, tanto tiempo tenidos por ineptos a la nitración directa, no lo son; y sí sólo exigen para el logro circunstancias muy particulares. Éstas han sido definidas por los muy numerosos trabajos que siguieron a la notable nitración directa del hexano por Konovalof.

La preferencia a la superior categoría del átomo fué experimentada y establecida por Markownikof. Generalizados ambos hechos a los ciclanos por Hantzsch, y al tolueno y homólogos por Gabriel, Schultze, Veit, etc.

Resultados generales son que las circunstancias técnicas aparecen muy opuestas a las exigidas para nitración en núcleo. El ácido, de concentraciones bajas, 1,075 para el hexano, 1,32 para el tolueno. Temperaturas entro 130° — 140°. Acción a presión en tubo cerrado. Mientras que el clásico método Mistcherlich, modificado tan sólo en accidentes,

para nitración sobre núcleo, pide ácido fuerte, en frío, y vaso abierto.

De nitración del fenantreno, los primeros trabajos son de Schmidt, y establecen tres isómeros, α , β y γ . Sus puntos de fusión distancian 50° . El α funde a 57° , el β a 125° y el γ a 175° . Estos tres isómeros aparecen simultáneos cuando en frío reaccionan hidrocarburo y ácido de 1,35 durante un largo tiempo. Dan a la reducción por sulfhidrato amónico aminas, que por ácido crómico se retransforman en los nitrados.

Nuevos trabajos del iniciador identifican el primitivo γ con el derivado en 3, y el β con el 9 nitrofenantreno, y ratifican, con leves diferencias, sus constantes de fusión.

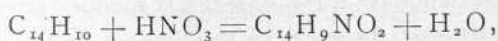
El estudio de las aminas ha sido hecho por Werner y Kunz para la amino 3, y para la amino 9 por Japp y Findlay. Schmidt y sus discípulos Ladner y Strobel han añadido, acerca de ellas también, datos de interés. Pschörr y Schröter han aplicado para la amino 9 el método Curtius (ácida-uretano).

III

La parte experimental ha dado comienzo con estimas de pureza del fenantreno de que se disponía. Producto Kalbaum, garantizado puro, su aspecto era concordante con la organolepsia oficial. Su punto de fusión leído fué de 100° , el de ebullición de 340° , números que coinciden con los datos más recientes para este cuerpo. Se persiguió la estimación de pureza, observando su disolución total en tolueno hirviendo, lo que acusa la no presencia sensible del antraceno, su impureza más frecuente.

I. En 5 c. c. de ácido nítrico ($D=1,40^\circ$), cuya riqueza en HNO_3 es de 0,914 gramos por centímetro cúbico, o sea, a 4,57 gramos se incorporaron por pequeñas porciones 2 gramos de fenantreno.

Según la reacción:



a 178,1 de fenantreno corresponden 63,1 de ácido; luego en la experiencia dispuesta se tenía de nítrico próximamente seis veces más que el teórico preciso.

Las sucesivas apariencias del fenómeno han sido las siguientes: coloración amarillo tenue del líquido, conglomeración del fenantreno en masa grumosa persistente incolora, y su desaparición muy lenta, observada total hacia las veinticuatro horas del comienzo. Líquido transparente, de color amarillo neto, sobre el cual la adición de 20 centímetros cúbicos de agua produce instantáneo un precipitado amarillo, que sedimenta con rapidez. Una pequeña cantidad del líquido claro ya no enturbiaba por más agua añadida, por lo que se juzgó completa la precipitación.

El precipitado fué recogido en alcohol absoluto hirviendo, disolviéndose totalmente con un color rojo muy fuerte, y por enfriamiento cristalizó en estructura hojosa y color amarillo.

Sucesivos lavados con agua, desecación lenta a muy suave calor, dieron finalmente una cantidad de substancia de 1,82 gramos, que para nitrofenantreno supone un 37 por 100 del rendimiento teórico.

II. Se emprendió igual marcha operando con ácido nítrico de 1,20, que para un contenido de 4,57 gramos de ácido exige un volumen próximo a 12 c. c., que actuaron, igualmente, sobre 2 gramos de fenantreno.

La total disolución del carburo en el ácido no fué completa hasta pasados tres días: la técnica se persiguió idéntica; el rendimiento alcanzó a 33 por 100 del teórico, supuesto nitroderivado, pues no se logró de él sino 0,83 gramos.

La influencia de la concentración se creyó evidenciada suficiente, y no se repitió experiencia con ácido más débil.

III. La experiencia primera se repitió variando la temperatura. La fiola conteniendo el ácido y carburo fué sometida por 20 minutos a baño de agua a 50°. El líquido, amarillo tenue al contacto del ácido con el carburo, se hace instantáneamente incoloro; la masa de fenantreno toma parcialmente un color rojizo de aspecto aceitoso, y que flota en el líquido; su disolución total es rápida; agitando suavemente la fiola en el baño, a los diez minutos ya no resta sino un líquido transparente. Por enfriamiento no se observa la menor variación.

Añadidos 20 c. c. de agua, se produce un fuerte enturbiamiento amarillo, y la formación de grandes copos rojos semifluidos, muy densos, que se reúnen fácilmente en un solo glóbulo.

Las dos fases bien definidas del insoluble se separan muy bien, el

polvo arenoso amarillento y la masa roja. Sobre aquél se persiguió la disolución y cristalización en alcohol, y su desecación muy lenta. Su peso, siendo de 0,38 gramos, responde para nitrofenantreno a un 15 por 100 del teórico.

IV. El glóbulo rojo, de consistencia cérea, moldeable al calor de los dedos, y agrio por enfriamiento, con fractura concoidea, color de tono sangre, fué sometido también a la disolución en alcohol hirviendo, que se logró total, y en color rojo muy fuerte; y por enfriamiento precipitó en forma de agujas muy finas y brillantes, y de color amarillo, sin el menor resto de su primitiva coloración. Lavadas repetidas veces con agua, y desecadas a lentitud y muy suave calor, dieron un peso de 0,94 gramos, que para nitrofenantreno corresponde a 38 por 100 del teórico. Cantidad que, adicionada a la anterior, como procedentes de la misma toma de carburo, dan una nitración para éste de un 54 por 100.

V. Condiciones muy particulares de la masa roja obtenida en III y estimada en IV, son las siguientes: Aparece, como ya queda expresado, en independencia completa del polvo amarillo formado a la vez. Acepta por su semifluidéz la conglomeración, muy fácil de lograr total. Enfriada, se rompe en trozos rojos. A contacto durante varias horas con el agua fría, los trozos rojos eflorescen un polvo amarillo, que los recubre totalmente, y una ligera presión con la punta del agitador va rompiendo el núcleo aún rojo en polvo amarillo idéntico a la eflorescencia. Esta fase amarilla da, no obstante, solución roja en alcohol hirviendo, de la que se precipita como en IV, y con idéntico aspecto.

Sometida la masa roja a contacto de agua hirviendo, funde en glóbulos insolubles, que soportan los sobresaltos de la ebullición mantenida largo tiempo, sin que se perciba la menor señal de fase amarilla. Ésta, pues, aparece al contacto largo de agua fría. Y la masa roja reaparece al calor; basta fundir el polvillo de estructura bacilar mencionado en IV, para que vuelva a aparecer rojo, en cuyo color ya persiste indefinidamente al enfriamiento, exigiendo su disolución y precipitación en alcohol o el mencionado largo contacto con agua fría, para que la fase amarilla vuelva.

VI. Se ha operado la nitración en más fuertes condiciones de temperatura: 5 c. c. de ácido de 1,40, sostenidos en ebullición, recibieron 2 gramos de fenantreno. El líquido no tomó color amarillo, sino ins-

tantánea y exclusivamente apareció la masa aceitosa roja, que bien pronto conglomerada y va al fondo de la fiola, y que no tarda en disolverse por completo en el ácido hirviendo.

Por enfriamiento no hay precipitación; mas por la adición de agua, 20 c. c., como en todos los casos, reaparece exclusivamente la masa roja. Desecada a muy suave calor, pesó 1,96 gramos, lo que es en nitroderivado un 78 por 100 de rendimiento.

Este porcentaje desciende a 71 por 100 cuando se disuelve en alcohol hirviendo, reprecipita y deseca; su peso es de 1,78 gramos.

VII. Se ha repetido la experiencia anterior operando con ácido de 1,20, conservando el exceso de ácido, como en II, y trabajando con 2 gramos de carburo.

Ésta y la anterior fueron simultáneas: el calor y el tiempo aplicados iguales, haciéndose así prácticamente idénticas. Los aspectos sucesivos lo fueron también. Los resultados, de 66 por 100 (1,66 gramos), pesando la masa roja, y de 62 por 100 (1,54 gramos), pesando el polvo bacilar amarillo.

VIII. Se ha perseguido el estudio de la acción de los deshidratantes. Siguiendo a Ullman, se han tenido en cuenta solamente dos: el ácido acético glacial y el ácido sulfúrico concentrado.

De acético, en 8 gramos se han disuelto 2 gramos de fenantreno, usando así una disolución exacta a la recomendada por Graebe, y mencionada por Gauthier y Albahary, para la preparación de la fenantrenoquinona. A esta disolución transparente se han añadido 5 c. c. de nítrico de 1,40. Un matiz ligeramente amarillo colorea el líquido, se opaliniza ligeramente, sin llegar a precipitación definida, y así persiste durante mucho tiempo. Al día siguiente todo enturbiamiento ha desaparecido, y no queda sino el líquido tenuemente amarillo.

La adición de 20 c. c. de agua hace aparecer el precipitado de ese color, pero mezclado con algún copo rojo de los caracteres ya mencionados. Los resultados, pues, se asemejan a los de la experiencia III, salvo que la fase roja aparece en menor proporción. Sobre una y otra, separadamente, se actuó con el alcohol hirviendo, y se cristalizó por enfriamiento. Desecadas, sus pesos fueron de 1,40 gramos del primitivo cuerpo amarillo y 0,16 del primitivamente rojo, lo que significa, por 100, 56 y 6,5 respectivos.

IX. La experiencia anterior se repitió en condiciones de tempera-

tura parecidas a las de la III: fiola sometida por veinte minutos a baño de agua a 50°. La fase amarilla es casi nula; así, pues, la roja se hace dominante. Su peso, después del repetido tratamiento por alcohol, fué de 1,75 gramos, o sea 68 por 100.

Se creyó, por tanto, innecesario repetir la experiencia en las condiciones de la VI.

X. La adición de 7,5 gramos de ácido sulfúrico ($D = 1,84$), mezclados con 5 c. c. de nítrico de 1,40, proporción de ácidos mencionada por Gauthier-Albahary para el nitrobenzono, ocasiona sobre 2 gramos del carburo una presencia instantánea de la masa oleosa roja, de tono algo más oscuro que de ordinario; ésta se disuelve pronto, quedando el líquido de un color amarillo bastante marcado.

Las pesadas en fase roja y posterior amarilla distanciaron excepcionalmente de 1,92 a 1,20 gramos, o sea, los por cientos pasaron de 77 a 48. Caso previsto ante la observación de la solución en alcohol hirviendo de la masa roja; ésta, que era total en toda experiencia anterior, aquí deja un residuo granuloso, negro como de carbón, que fué eliminado antes del enfriamiento para cristalizar.

XI. Lo interesante en esta operación, de sistema inicial idéntico a la anterior y condiciones de temperatura como las III y IX, fué la mayor pérdida experimentada por carbonización; los por cientos pasaron de 65 a 32, pues las dos pesadas fueron 1,64 y 0,70 gramos.

Se previó mucho mayor en caso de aplicar las circunstancias de la operación VI, y no se creyó necesaria la experiencia.

IV

De la experiencia V se afirma la identidad esencial de la masa roja, y las agujas finísimas, brillantes, amarillas, en que aquélla se transforma por el tratamiento al alcohol; reconociendo, no obstante, su dualidad de aspectos tan manifiesta.

La substancia amarilla, cristalizada en una estructura hojosa, por completo diferente de la bacilar, fué tenida *a priori* por distinta de la anterior. Sus condiciones de formación son antagónicas: mientras que en frío es exclusiva ésta, la hojosa (h), a suave calor coexisten ambas ($h + b$), a más calor se hace exclusiva la bacilar (b).

La concentración del ácido parece no influir sino en la velocidad de los fenómenos. La presencia de los deshidratantes favorece la formación de (*b*); el ácido sulfúrico concentrado más que el acético glacial, tanto que (*b*) se hace exclusivo aun en frío, pero se manifiesta carbonización.

XII. Tanto la masa roja como la substancia (*b*), son extraordinariamente solubles en cloroformo, en color amarillo rojizo. Hubo de utilizarse esta propiedad para limpiar las vasijas que las contuvieron fundidas, y a las que se adherían muy fuertemente. Su solubilidad en éter es menor, con ser muy sensible. En alcohol absoluto y frío son insolubles.

Sometida a calor suavemente creciente la substancia (*b*), va forzando su color amarillo hasta enrojecer; este momento es el de comienzo de su fluidez, las pequeñas agujas brillantes van conglomerándose en masas informes, aun amarillas, pero cuyo tono va enrojeciendo sensiblemente desde que la temperatura pasa de 60°. A 75° es totalmente masa roja, cuya fluidez va creciendo hasta 110° — 120°. A esta última temperatura es definitivo su estado líquido. Por su fase pastosa tan extensa no es posible fijar entre más breves límites su fusión. El enfriamiento no lleva a la primitiva substancia amarilla, sino a la roja.

XIII. La substancia (*h*) obtenida exclusiva en las operaciones I y II es de solubilidad mucho menor, tanto en cloroformo como en éter. En aquél su solución es amarillo-rojiza; en éste, poco soluble, es amarilla. En alcohol hirviendo es roja; en alcohol frío, insoluble.

Tiene un punto de fusión también algo indefinido, mas no tanto, y desde luego muy por bajo del de la substancia (*b*). Se va conglomerando en masa de color amarillo muy fuerte, y la fluidez perfecta se logra a los 80°. Esta distancia, en constante tan esencial que se observa entre (*h*) y (*b*), estimable en 40°, acredita la suposición de substancias distintas.

XIV. Sobre la substancia (*h*) se ha ensayado la reducción, siguiendo en su técnica a Weston. Una pequeña porción de (*h*), 1 c. c. de agua y 2 c. c. de ácido clorhídrico concentrado. Adición lenta de un gramo de polvo de zinc, caldeo muy suave, dilución con 5 c. c. de agua. Adición de sosa hasta justa redisolución del precipitado, y una pequeña cantidad de cloroformo para recoger la amina así formada,

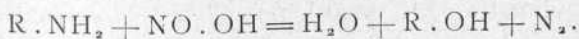
sobre cuya solución clorofórmica, 2 c. c. de potasa alcohólica y ligerísimo caldeo, dieron instantáneamente el olor repulsivo de la carbilamina.

XV. Sobre la substancia (*b*), ensayo idéntico dió también resultado análogo: la formación de la correspondiente carbilamina. Luego ambas substancias (*h*) y (*b*) son nitroderivados, como de su preparación se esperó, y como el resultado amínico primario de la reducción acusa. Y su distancia bien neta en los puntos de fusión marca su distinta condición específica.

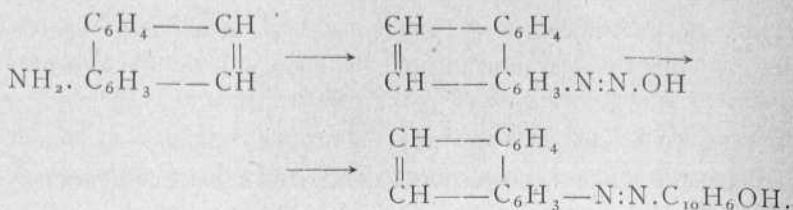
XVI. En ambas substancias (*h*) y (*b*) se hizo como comprobatorio el ensayo de Hoffmann, privativo de aminas primarias, y consistente en la formación de éteres isosulfocíánicos o senevoles. La reducción se efectuó como en XIV, pero recogiendo las aminas con sulfuro de carbono, en cuyo líquido sufrieron suave calor y recibieron 1 c. c. de solución de cloruro mercúrico; al leve caldeo apareció en ambos casos el olor característico de los senevoles.

Ante dos nitrofenantrenos definidos, el problema inmediato se juzgó en discernir si ambos eran nitrados sobre núcleos o no. Se recurrió para esto al método Griess, aceptando la formación de diazoico, privativa de aminas cíclicas.

XVII. El nitrofenantreno, de estructura bacilar, substancia *b*, fué reducido como en XIV; del tubo de reducción se destiló una porción sensible, que fué recogida sobre ácido clorhídrico diluido. Enfriado enteramente el cloruro amínico, recibió solución de nitrito potásico en cantidad suficiente hasta observación del ácido nitroso libre. Ésta se hizo por la presencia de ioduro de almidón, mediante sucesivas gotas de líquido que se disponían sobre almidón y ioduro potásico. Ya en ese punto se calentó el líquido, y se observó muy manifiesto desprendimiento gaseoso, que acreditaba la amina acíclica:



XVIII. El nitrofenantreno de estructura hojosa, substancia *h*, sometido a proceso químico idéntico, llegó a medio nitroso dominante, y en tal momento fué añadido de solución sódica de β naftol, apareciendo un precipitado de color rojo en tono rosado, y que por su preparación ha de ser fenantreno-azo-naftol β :



Con lo que queda probada la naturaleza cíclica de la amina ensayada.

Por supuesto, fueron ensayados con resultados negativos el desprendimiento gaseoso con la substancia (b) y la formación de diazoico con la substancia (b).

V

El autor de esta nota persigue actualmente sus investigaciones sobre el asunto que en ella se inicia.

De las experiencias aquí mencionadas, las más salientes conclusiones son:

- 1.º La posibilidad de la nitración en vaso abierto de los carbonos no cíclicos del fenantreno.
- 2.º La exigencia de temperatura superior a la ordinaria, para que tal nitración se logre.
- 3.º La conveniencia de deshidratantes para la mayor facilidad de tal nitración.
- 4.º El establecimiento de las fases cristalina, bacilar amarilla, y roja pastosa para el nitroderivado no cíclico.
- 5.º Idem de las constantes de fusión para el derivado anterior, y para uno de los cuatro nitroderivados cíclicos posibles del fenantreno.

La parte experimental de esta nota ha sido íntegramente llevada a cabo en el Laboratorio de Química general de la Universidad de Valladolid.

VI

Las notas a que se hace referencia en este trabajo y la bibliografía consultada son:

- 1.º Síntesis del fenantreno:

Graebe.—Ber. d. D. ch. G. 5, 861, 1872.
- 2.º Nitración directa en carbonos no cíclicos.

Konovaloff.—Jour. d. russ. ch. G. 30, 715, 1898.
Markownikoff.—Jour. d. russ. ch. G. 30, 877, 1898.
- 3.º Nitración directa en carbonos ciclánicos:

Hantzsch.—Ber. d. D. ch. G. 32, 575, 1899.
- 4.º Nitración de carbonos no cíclicos de hidrocarburos cíclicos:

Veit.—Ber. d. D. ch. G. 32, 607, 1899.
- 5.º Nitración directa del fenantreno:

Schmidt.—Ber. d. D. ch. G. 12, 1153, 1879.
Schmidt.—Ber. d. D. ch. G. 34, 3531, 1901.
- 6.º Estudios sobre aminofenantrenos:

Fapp-Findlay.—Jour. of the Chem. Soc. 71, 1123, 1897.
Werner-Kunz.—Ber. d. D. ch. G. 34, 2524, 1901.
Werner-Kunz.—Liebig's Ann. 321, 248, 1902.
Schmidt-Strobel.—Ber. d. D. ch. G. 34, 1461, 1901.
Schmidt-Ladner.—Ber. d. D. ch. G. 37, 3575, 1904.
Pschörr-Schöter.—Ber. d. D. ch. G. 35, 2726, 1902.
- 7.º Obras de Química consultadas:

Dupont-Freundler-Marquis.—Manuel de travaux pratiques de Chimie organique.
Fischer.—Guide des préparations organiques.
Gautier-Albahary.—120 exercices de Chimie pratique.
Maquenne.—Travaux pratiques et manipulations de Chimie.
Ullmann.—Travaux pratiques de Chimie organique.
Gattermann.—Die Praxis des organischen Chemikers.
Miller-Kiliani.—Traité de Chimie analytique.
Weston.—Manuel pratique d'analyse organique.
Luna.—Problemas de Química práctica.
Biedermann.—Chemiker Kalender, 1914.
Béhal-Valeur.—Traité de Chimie organique.
Wurtz-Friedel-Chabrié.—Dictionnaire de Chimie pure et appliquée et ses suppléments.

ACTAS DE LAS SESIONES
CELEBRADAS POR LA
SECCIÓN DE CIENCIAS FÍSICO-QUÍMICAS
DEL CONGRESO DE VALLADOLID

Sesión inaugural.

(18 de Octubre de 1915.)

Constituída la Mesa por los Sres. D. Rafael Luna, Catedrático de la Universidad de Valladolid; Excmo. Sr. D. Carlos Banús, General de Ingenieros; D. Félix Domenech, Académico de la de Medicina, y el Secretario que suscribe, se inauguran las sesiones de esta Sección, concediéndose la palabra por el Presidente, Sr. Luna, al Sr. D. José Rodríguez Mourelo, de la Real Academia de Ciencias, quien procedió a la lectura del discurso «Sobre los complejos minerales», hermoso trabajo desenvuelto amplia y brillantemente como emanado de tan eximio maestro, honra de la Ciencia patria. Su meritísima labor fué premiada con calurosa salva de aplausos.

Terminada la lectura del discurso, se dió a conocer la orden del día, fijada para la sesión del siguiente, en esta forma:

Conferencias: Por el Sr. D. Rafael Luna, Catedrático de la Universidad de Valladolid, «La presión osmótica y las disoluciones ideales».

Por el Sr. D. Felipe Lavilla, Catedrático de la Universidad de Madrid, «Progresos en el dominio de la Química orgánica».

Trabajos presentados: P. P. Valderrábano, «Investigaciones microscópicas sobre algunos coloides y gases».

Dr. D. Eugenio Muñoz Ramos, «Composición de las harinas de trigo de Castilla la Vieja».

Dr. D. Federico García Llorca, «Cuatro palabras acerca de la vena líquida».

Sr. D. Lorenzo Marco Rico, «El poder rotatorio de algunas especies químicas (teoría mecánica de la estereoquímica)».

Y, por último, después de invitar la *Presidencia* a los señores congresistas presentes que quisieran entregar algunos trabajos lo hicieran a la Mesa; se levantó la sesión.

Valladolid, 18 de Octubre de 1915.—*El Secretario*, FÉLIX DOME-
NECH M. DE MONROY.

Sesión del 19 de Octubre.

Constituída la Mesa por los Sres. D. José R. Mourelo, D. Rafael Luna Noguera, D. Carlos Banús y D. Félix Domenech, el Presidente, *Sr. Mourelo*, concede la palabra al Catedrático de la Universidad de Valladolid, *Sr. Luna*, quien desenvuelve interesante conferencia sobre «La presión osmótica y las disoluciones ideales».

A continuación el Catedrático de la Escuela Superior de Industrias de Madrid, *Sr. Mourelo*, lee la conferencia que sobre «Progresos en el dominio de la Química orgánica» ha presentado D. Felipe Lavilla, de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central.

Después de estas conferencias, se procedió a dar cuenta por sus autores de los trabajos siguientes:

«Investigaciones microscópicas sobre algunos coloides y gases», por el P. Pedro Valderrábano.

«Composición de las harinas de trigo de Castilla la Vieja», por el doctor D. Eugenio Muñoz Ramos.

«Cuatro palabras sobre la vena líquida», por el Catedrático D. Federico García Llorca.

No habiéndose presentado el autor del trabajo «El poder rotatorio en algunas especies químicas. Teoría mecánica de la Estereoquímica», y después de señalar el orden del día, se levanta la sesión.

Valladolid, 19 de Octubre de 1915.—*El Secretario*, FÉLIX DOME-
NECH M. DE MONROY.

Sesión del 20 de Octubre.

Bajo la Presidencia del Excmo. Sr. D. Carlos Banús se constituye la Mesa con los Sres. D. José R. Mourelo, D. Rafael Luna y D. Félix

Domenech, y se abre la sesión, explanando *D. Julio de Guzmán* su conferencia sobre «Electroanálisis sin platino». Seguidamente el *señor D. José R. Mourelo* da su conferencia sobre «Fototropía y fosforescencia de sistemas inorgánicos».

Terminadas las conferencias, ocupa la Presidencia el Sr. R. Mourelo, y se procede a dar cuenta de los trabajos siguientes, por los señores:

Don José Giral sobre «Nuevas propiedades analíticas y métodos de análisis de los nitroprusiatos alcalinos».

Don Conrado Granell acerca del «Sulfígeno Granell».

Don Vicente Guimerá, «Causas que influyen en las variaciones de intensidad de las señales radiotelegráficas».

Don Víctor Viladrich, «Observación sobre la teoría de la formación de los campos eléctrico y magnético».

Don José Coto y Romero, «Observación sobre el fenómeno de la estricción electro-magnética».

Don Leopoldo López Pérez, «Contribución al estudio de las oxidaciones producidas por los órganos animales. El aldehído salicílico y los difenoles en la investigación del poder oxidante de algunos órganos».

Don Manuel M. Risco, «La espectroscopia interferencial y sus métodos». De este trabajo, en ausencia de su autor, da cuenta el señor R. Mourelo.

Don S. Piña de Rubés, «Estudio espectrográfico de los platinos de los montes Urales».

Y, finalmente, dada cuenta de que el Comité de Valencia para el Progreso de las Ciencias ha concedido su representación al P. Vicente Guimerá, y después de señalar el orden del día, se levanta la sesión.

Valladolid, 20 de Octubre de 1915.—*El Secretario*, FÉLIX DOME-
NECH M. DE MONROY.

Sesión del 21 de Octubre.

Ocupan la Mesa, bajo la Presidencia del Excmo. Sr. D. Carlos Bannús, los Sres. D. Rafael Luna y D. Félix Domenech, y abierta la sesión el Sr. Guzmán lee, en ausencia de su autor, la conferencia presentada por el Catedrático de la Universidad Central, Sr. D. Blas Cabrera, acerca del «Estado actual de la teoría del magnetismo».

A continuación se dió cuenta de los siguientes trabajos:

El Sr. *Guzmán* lee una nota resumen de la Memoria presentada por D. José Justo Cerdeiras sobre «La alcoholisis del aceite de sésamo».

Se da lectura, por sus autores, de las Memorias:

«Aluminotermia con pequeñas cantidades», por D. Rafael Luna No-gueras.

«Contribución al estudio experimental de los nitrofenantrenos», por D. Adolfo Melón.

«Ozonizador Beleña», por D. Arturo Beleña.

Y el Sr. *Guzmán* da cuenta de la Memoria presentada por D. José Sureda acerca de «Tetraarilhidracinas y radiales libres».

Seguidamente el *Excmo. Sr. D. Leandro Cubillo* desenvuelve ampliamente una conferencia sobre «La teoría de las fases y su aplicación al estudio de la solución hierro-carbono».

Reanudada la sesión después de un descanso de cinco minutos, desenvuélvese por el *Dr. D. Gonzalo Brañas* una interesantísima conferencia sobre «El registro de las ondas hertzianas».

Sucede a esta conferencia la exposición de los siguientes trabajos:

«Un procedimiento electrolítico para determinaciones cuantitativas de níquel», por D. Eduardo García Rodeja.

«Sobre el aluminio activado», por D. Eduardo García Rodeja.

«Estudio comparativo de algunos métodos de valoración del vanadio en los ferrovandios», por D. Vicente García Rodeja.

«La plata coloidal eléctrica», por D. Nicolás Elías Ozalla.

Y terminada la labor de esta sesión, se levantó, cerrando con ella los trabajos de la Sección de Ciencias Físico-Químicas.

Valladolid, 21 de Octubre de 1915.— *El Secretario*, FÉLIX DOME-NECH M. DE MONROY.

ÍNDICE

	Páginas.
Aluminotermias con pequeñas cantidades, por D. Rafael Luna Nogueras .	5
Nuevas propiedades analíticas y métodos de análisis de los nitroprusiatos alcalinos, por D. José Giral Pereira.....	37
Composición de las harinas de trigo de Castilla la Vieja, por el Doctor D. Eugenio Muñoz Ramos.....	67
Ozonizador de laboratorio, por D. Arturo Beleña.....	73
Un nuevo gasógeno, por D. Conrado Granell.....	75
Sobre el aluminio activado, por D. Eduardo García Rodeja.....	77
Un procedimiento electrolítico para determinaciones cuantitativas de níquel, por D. Eduardo García Rodeja.....	91
Estudio comparativo de algunos métodos de valoración del vanadio en los ferrovanadios, por el Dr. D. Vicente García Rodeja.....	99
Investigaciones ultramicroscópicas sobre algunos coloides, cuerpos sólidos, gases y microorganismos, por el P. Pedro Valderrábano, S. J. . . .	109
Tetraarilhidracinas y radicales libres, por D. José Sureda y Blanes.....	137
Contribución al estudio de las oxidaciones producidas por los órganos animales, por el Dr. D. Leopoldo López Pérez.....	149
Contribución al estudio experimental de los nitrofenantrenos, por don Adolfo Melón.....	167
Actas de las sesiones celebradas por la Sección de Ciencias Físico-Químicas del Congreso de Valladolid.....	179