

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

SERIE 2.º

TOMO XIX



1964

INDICE

	<u>Págs.</u>
<i>Señores Académicos</i>	5
SANTIAGO AMADO LÓRIGA. — <i>Tres siglos de influencia del ejército en el progreso y divulgación de las matemáticas en España</i>	9
JOSÉ ESTEVAN CIRIQUIAN. — <i>Discurso de contestación</i>	29
RAFAEL RODRÍGUEZ VIDAL. — <i>Interpretación Matemática de los Fenómenos Biológicos</i>	35
JOSÉ M. ^a IÑIGUEZ ALMECH. — <i>Discurso de contestación</i>	59
ANTONIO PLANS. — <i>Sobre los sistemas L que representan un operador completamente continuo</i>	65
ANTONIO PLANS. — <i>Sobre la convergencia débil en el espacio de Hilbert</i>	69
JOSÉ GARAY DE PABLO y FRANCISCO JAVIER EMPERADOR. — <i>Consideraciones acerca de los polígonos de anchura afín constante</i>	75
J. M. SAVIRÓN. — <i>El factor de difusión térmica en moléculas poliatómicas</i>	79
MANUELA HERRERO LANCINA. — <i>Nuevas aportaciones a la determinación cuantitativa de trazas de aluminio y calcio</i>	85
JESÚS SAINZ Y SAINZ PARDO. — <i>Necrológica</i>	151

SEÑORES ACADEMICOS

JUNTA DE GOBIERNO

- PRESIDENTE: EXCMO. Sr. D. Francisco Pascual de Quinto.
VICEPRESIDENTE: Ilmo. Sr. D. Mariano Tomeo Lacrué.
TESORERO: Ilmo. Sr. D. Celso Gutiérrez Losa.
BIBLIOTECARIO: Ilmo. Sr. D. Juan Martín Sauras.
SECRET. PERPETUO: Ilmo. Sr. D. Julián Bernal Nievas.
VICESECRETARIO: Ilmo. Sr. D. Fernando Cámara Niño.

ACADEMICOS NUMERARIOS

Sección de Exactas

- PRESIDENTE: EXCMO. Sr. D. Teodoro Ríos Balaguer. (Medalla n.º 25).
Independencia, 25.
- VICEPRESIDENTE: Ilmo. Sr. D. José M.ª Iñiguez Almech. (Medalla n.º 19).
Bolonia, 4.
- SECRETARIO: Ilmo. Sr. D. José Estevan Ciriquian. (Medalla n.º 4).
Ponzano, 16.
- ACADÉMICOS: EXCMO. Sr. D. Santiago Amado Lóriga. (Medalla n.º 10).
General Mayandía, 2.
Ilmo. Sr. D. Rafael Rodríguez Vidal. (Medalla n.º 22).
Fernando el Católico, 6.
Ilmo. Sr. D. Baltasar Rodríguez Salinas. (Electo). Ar-
zobispo Apaolaza, 20.
Ilmo. Sr. D. Juan Sancho de San Román. (Electo). San
Juan de la Cruz, 19.
Ilmo. Sr. D. Antonio Plans y Sanz de Bremond. (Electo).
Independencia, 32.
Ilmo. Sr. D. Rafael Cid Palacios. (Electo). Corona de
Aragón, 50.

Sección de Físico-Químicas

- PRESIDENTE: Ilmo. Sr. D. Vicente Gómez Aranda. (Medalla n.º 5). Independencia, 18.
- VICEPRESIDENTE: Ilmo. Sr. D. Gonzalo González Salazar Gallart. (Medalla n.º 29). Capitán Portolés, 20.
- SECRETARIO: Ilmo. Sr. D. Juan Martín Sauras. (Medalla n.º 11). Calvo Sotelo, 25.
- ACADÉMICOS: Ilmo. Sr. D. Julián Bernal Nievas. (Medalla n.º 2). Plaza Aragón, 10.
Ilmo. Sr. D. Mariano Tomeo Lacrué. (Medalla n.º 8). General Mola, 45.
Ilmo. Sr. D. Juan Bautista Bastero Beguiristain. (Medalla n.º 17). Coso, 61.
Ilmo. Sr. D. Celso Gutiérrez Losa. (Medalla n.º 20). Blancas, 2.
Excmo. Sr. D. Juan Cabrera Felipe. (Medalla n.º 23). Plaza Santa Engracia, 1.
Ilmo. Sr. D. Justiniano Casas Peláez. (Electo). Calvo Sotelo, 11-D.

Sección de Naturales

- PRESIDENTE: Ilmo. Sr. D. Pedro Ferrando Más. (Medalla n.º 12). General Mola, 9.
- VICEPRESIDENTE: Ilmo. Sr. D. Agustín Alfaro Moreno. (Medalla n.º 27). Zumalacárregui, 10.
- SECRETARIO: Excmo. Sr. D. Ramón Esteruelas Rolando. (Medalla número 15). Independencia, 4.
- ACADÉMICOS: Ilmo. Sr. D. Jesús Sainz y Sainz-Pardo. (Medalla n.º 6). Moncasi, 12.
Ilmo. Sr. D. Fernando Cámara Niño. (Medalla n.º 21). Almagro, 7.
Excmo. Sr. D. Francisco Pascual de Quinto. (Medalla n.º 30). General Mola, 32.
Ilmo. Sr. D. Angel Sánchez Franco. (Electo). Hostal del Rey.
Ilmo. Sr. D. Cruz Rodríguez Muñoz. (Electo). Arzobispo Apaolaza, 20.
Excmo. Sr. D. José Sinués Urbiola. (Electo). Sanclemente, 26.

ACADEMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

Sección de Exactas

- Dr. D. Pedro Abellanas Cebollero. Ibáñez Martín, 1. Madrid.
Dr. D. Roberto Araújo García. Peñuelas, 11. Madrid.
Dr. D. José Javier Etayo Miqueo. Conde de Peñalver, 80. Madrid.
Dr. D. Pedro Pi y Calleja. Aribau, 135. Barcelona.

Sección Físico-Químicas

- Dr. D. Simón Benítez Padilla. Pérez Galdós, 9. Las Palmas.
Dr. D. Julio Palacios Martínez. Serrano, 157. Madrid.
Dr. D. Emilio Jimeno Gil. Marqués de Urquijo, 34. Madrid.
Dr. D. José M.^a Albareda Herrera. Serrano, 119. Madrid.
Dr. D. José M.^a González Barredo. Chicago. Estados Unidos.
Dr. D. Mariano Velasco Durantez. Plaza de Núñez de Arce, 7. Barcelona.

Sección de Naturales

- Dr. D. Carlos Rodríguez y López Neyra. Director del Instituto Nacional de Parasitología. Granada.
Dr. D. Rafael Ibarra Méndez. Plaza Alonso Martínez, 2. Madrid.
Ing. D. José Cruz Lapazarán Beguiristain. Ferraz, 57. Madrid.
Ing. D. Mariano Verdún Clavería. P. Huesca, 6. Huesca.

ACADEMICOS CORRESPONDIENTES EXTRANJEROS

Sección de Exactas

- Dr. Gastón Julia. Versalles. (Francia).

Sección de Físico-Químicas

- Dr. Charles Henry. París (Francia).

Sección de Naturales

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

TRES SIGLOS DE INFLUENCIA DEL EJERCITO EN EL PROGRESO Y DIVULGACION DE LAS MATEMATICAS EN ESPAÑA

DISCURSO DE INGRESO EN LA ACADEMIA

leído por el Académico electo

EXCMO. SR. TENIENTE GENERAL, D. SANTIAGO AMADO LÓRIGA

en su solemne recepción pública

celebrada el día 27 de febrero de 1964

Excmo. Sr. Presidente:

Excmos., Ilmos. Sres.; Señoras y Señores:

AL HONOR QUE ME CONCEDE la Academia de Ciencias de Zaragoza permitiéndome subir a esta tribuna, y habiéndome elegido hace años como Miembro suyo, debo corresponder hoy no sólo con mi señalada gratitud, sino además con la profunda sinceridad de todas mis palabras. Cuando reciba la Medalla que me espera después de este discurso, he de darme cuenta antes de nada de lo inmerecido de tan brillante como apetecible recompensa. Nada en mi vida anterior la justifica y bien poco en lo por venir me ha de hacer merecedor de conservarla. Si durante ciertos años, algo alejados ya de nuestros días, me consagré en esta Universidad tan prestigiada, y dentro de ella en su querida Facultad de Ciencias, a enseñanzas de Matemáticas, fue mi papel como profesor de parte de ellas, bien sencillo y modesto, y lo poco que en mi labor pudiera haber de meritorio no era otra cosa que reflejo de las lecciones que yo mismo recibí, en sus acreditadas aulas, de aquellos maestros que me iniciaron en el culto a tales disciplinas y cuyos nombres están en estas horas más presentes que nunca en mi memoria. No hay por lo tanto que buscar por este camino las razones para mi benévola elección. Pero mi carrera primordial y preferente, sabemos todos que es la castrense y dentro de ella la suerte propia, unida a la brillante colaboración de muchos de los que en su ejercicio tuve a mis órdenes, me permitieron ocupar puestos de relieve y alcanzar insospechadas y elevadas jerarquías. Nunca mejor que ahora para hacer con exactitud recuento fiel de todas estas ocurrencias. La Academia de Ciencias pensó indudablemente al elegirme no en mi humilde persona, sino en la representación que traería conmigo de toda esa pléyade de compañeros de carrera que, desaparecidos los unos por las batallas incansables de la vida, vivientes los otros para fortuna de ellos y la nuestra, y en estado de larva científica, si me permitís la frase, muchos de los más jóvenes prometedores de sus filas, mi presencia en esta Casa había de simbolizar el cortés tributo a todos ellos. Y si esto es

así, con toda la enorme evidencia que tiene para cada uno de nosotros, nada más indicado que, sintiéndome con esa representación, dedique mi primer discurso a exponer la contribución que el Ejército tuvo en España, durante los tres siglos pasados, en el avance y la divulgación de los estudios matemáticos.

Pero permitidme, señores académicos, que antes de entrar en el desarrollo de este tema dedique un recuerdo sentido y piadoso a la ejemplar persona que al morir me dejó, con la honrosa herencia de su medalla, un hueco para sentarme entre vosotros. El Rvdo. Padre Patricio MOZOTA, que es a quien me refiero, unió a su pública virtud sacerdotal su firme vocación escolapia, que es tanto como decir su acendrada, tenaz y activa afición por la enseñanza. Y dentro de las vastas materias que éstas en sus Colegios abarcaban, mostró siempre señalada preferencia por la maestría de las ciencias, a cuyos servicios se consagró con entusiasmo. Con muy brillantes notas terminó en esta misma Universidad de Zaragoza, ordenado ya de sacerdote, las Licenciaturas en Químicas y en Exactas, cuyos estudios había iniciado antes de profesar. Por sus aulas escolapias pasaron legiones de discípulos que no cesaron de alabar su sabiduría, su discreción, sus grandes dotes docentes y la exquisita claridad de sus disertaciones. Afianzada así su fama, fue elegido Rector del Colegio de Zaragoza en 1915 y confirmado, con rara ocurrencia, en ese mismo cargo durante tres elecciones consecutivas. A su incansable dinamismo debió el citado Centro en esos años de su rectorado su espléndida instalación actual. Elevado por tan extraordinarios méritos, en 1925, al alto puesto de Provincial de su Orden con jurisdicción sobre Aragón y la Argentina, su labor en ese cargo fue destacadísima. A su celo, a su capacidad de trabajo y a su clara inteligencia, se debieron muchas reformas y fundaciones, entre las que descuellan aquellas de los Colegios de Rosario y Río Cuarto en dicha República. Fue calificado de sobresaliente su discurso de ingreso en esta Academia, que versó sobre las relaciones entre GALILEO y SAN JOSÉ DE CALASANZ. Falleció el 31 de octubre de 1946, dejando en amargo dolor a cuantos le conocieron y en luto a esta Casa en la que formaba en fila preferente. Hoy, casi al cabo de los diecisiete años de esa inolvidable desdicha, me inclino con profundo dolor ante su recuerdo y dejo como una rústica flor, sobre su sepultura, el tributo de estas modestas palabras mías y como una afirmación de mi respeto proclamo el orgullo de sentarme en su sillón.

Y entremos, cumplido ya este deber, en la materia que ha de ocupar nuestro discurso de esta tarde. Me propongo desarrollar la participación que jefes y oficiales del Ejército tuvieron durante los siglos XVII, XVIII y XIX de nuestra Patria, en la vulgarización y en el progreso dentro de ella de los conocimientos matemáticos vigentes en aquellos tiempos en España. Pero antes quisiera hacer una advertencia o, si pareciera mejor expresado, promover una súplica. Que nadie atribuya a un exceso de pasión por mi carrera o a una exagerada admiración hacia compañeros desaparecidos, lo que voy a intentar expresar. Fueron los años de esos tres siglos y particularmente los de los dos primeros, de tan bajo nivel científico de esa rama entre nosotros, que hicieron exclamar con abatimiento a REY PASTOR en su tan conocido discurso de Oviedo: "No quiero penetrar en los sombríos siglos XVII y XVIII porque la valoración de nuestra cultura matemática de en-

tonces me obligaría a muy amargas consideraciones". Palabras que se unen al final casi de aquel trabajo, con esta otra frase lapidaria: "España no ha tenido nunca una cultura matemática moderna." Pero si esto es así, y no cabe ciertamente recurrir a más sabia opinión para creerlo, ¿qué mérito no sería entonces, me pregunto yo, el de aquellos que en el vacío de esa indiferencia luchaban y se afanaban por sostener entre sus manos con llama moribunda esa antorcha que un viento glacial de apatía se empeñaba en apagar? No lograrían para el mundo progresos científicos, no enriquecerían el caudal creciente de las matemáticas de entonces, desconocerían quizás sus propios avances en aquellas privilegiadas naciones más adelantadas, pero prepararían el terreno aquí para que una cosecha fructífera pusiera halagüeñas esperanzas en lo por venir. Y que orgullo, señores, pensando en la abnegación de estos maestros, si yo lograra ahora demostraros a todos vosotros la certitud de aquel otro juicio de un gran historiador, de un cultísimo escritor militar, de un preclaro ingeniero castrense, del General ALMIRANTE, cuando decía, refiriéndose a las Matemáticas de entonces: "los militares fueron los que, si no exclusivamente, sí preferentemente las cultivaron. En catálogos y bibliografías no muy antiguos entran siempre libros de estas ciencias bajo rúbricas de arte militar". Y para mayor abundamiento añade en otra parte: "Todavía a principios del siglo xix los Cuerpos de Artillería e Ingenieros, en los que no se sabe qué admirar más, si su ilustración o su modestia, eran los únicos que en España difundían el conocimiento de estas ciencias, hoy afortunadamente más conocidas y cultivadas por otras inteligencias."

Y he aquí, señores, ahora el plan de mi trabajo. Recordar en cada una de esas centurias las fronteras de la Matemática y el esfuerzo de los genios más destacados para hacerla progresar. Estudiar en esos mismos tiempos la labor de nuestras Universidades y Colegios sobre igual materia. Relacionar, finalmente, los Centros que el Ejército sostenía, para su propia cultura en esa disciplina y para su mayor extensión por toda el área nacional.

EMPECEMOS, pues, en el siglo xvii, que fue para la ciencia matemática de asombrosa fecundidad. El campo venía ya preparándose para tan abundantes frutos. La invención en el xv de la Imprenta, con tipos móviles, iba a permitir que renaciesen las obras de los grandes geómetras antiguos, algo olvidadas durante siglos. Las versiones de EUCLIDES, ARQUÍMEDES, APOLONIO, PAPPUS, puestas ya al alcance de los estudiosos, suscitan entre ellos comentarios que crean aportaciones importantes. En el xvi se había ya cerrado el período desde la decadencia griega hasta la entrada de la moderna época, llamada Renacentista en la Historia de las Matemáticas. La gran conquista de ese siglo fue la del Algebra, con la que la abstracción matemática adquiere superior elevación; su ciencia se idealiza, salta del carácter estático que le imponía la Geometría al dinámico que le regalan los nuevos símbolos algebraicos. Pero el Algebra y la Geometría operan independientes. Su maravillosa conjunción es el milagro del xvii; con ella nacerán dos ramas nuevas que revolucionarán la Matemática: la Geometría Analítica y el Análisis Infinitesimal. La primera identificará dos mundos distintos, el de los

números y el de los puntos, que es como decir el de las figuras y el de las ecuaciones. Entre esos dos conjuntos se establecerá una correspondencia que permitirá interpretar geoméricamente las ecuaciones, o a la inversa, resolver algebraicamente los problemas de la Geometría. El genio de DESCARTES llenará este período. Los métodos infinitesimales de NEWTON y de LEIBNIZ, si tienen su origen en el xvii, no son realmente conocidos por su lenta difusión hasta el xviii. Pero entre los descubrimientos de aquel siglo hay que contar además el nacimiento de la teoría de los números, del cálculo de probabilidades y de la geometría proyectiva, con los trabajos ingeniosos de FERMAT, de DESCARTES y de aquel ingeniero militar y arquitecto DESARGUES, que con sus fecundas teorías de las polares y los polos y por el camino de las involuciones, con tan elegante sencillez va a presentar las propiedades fundamentales de las cónicas.

Para Francia, para Inglaterra, para Alemania y para Italia es éste el gran Siglo de Oro de las Matemáticas. Veamos ahora lo que ocurría en España en nuestras Universidades y Colegios.

Aquella decadencia que había empezado a manifestarse a mediados del xvi, en todos los órdenes, se acentúa delorosamente en el nuevo siglo. Como dice LA FUENTE en su *Historia de las Universidades*, texto al que con frecuencia hemos de recurrir, veremos con pena en ese tiempo la ruina casi completa de muchas de las Facultades, la casi desaparición en ellas de las enseñanzas de Matemáticas para las que los jesuitas han de traer profesores extranjeros, las contiendas incesantes entre las Universidades y los dichos religiosos, la nulidad y el descrédito de los Colegios menores, todo en medio de un régimen corrompido y funesto. Características de la época son aquellos capellanes de misa y olla, los satirizados hidalgos de gotera y la abundancia de los mayorazgos holgazanes, vueltos de espaldas con desdén hacia todo interés de cultura. Todavía a principios de ese xvii quedaba algo de la luz crepuscular del xvi, pero resplandor que iba rápidamente apagándose hasta hacer retroceder en ciertos aspectos la cultura a centurias ya remotas.

En 1625 se crean en Madrid los llamados Estudios Reales de San Isidro, a base del Colegio Imperial que los padres jesuitas tenían ya establecido en la Corte. En el decreto fundacional se justifica la creación por la necesidad de atender en ellos a la educación de los hijos de príncipes y gente noble, por ser ésta —se argumentaba— la parte principal de la república y por estar demostrado que ellos no asistían a las Cátedras universitarias. Y dice el Rey, que por ser la Compañía de Jesús, como es notorio, la que profesa todo género de letras, juntando a su enseñanza la virtud y buenas costumbres y por la particular ambición y estima en que Su Majestad la tiene, le confía la constitución de ese nuevo Centro. En las capitulaciones se crean veintitrés cátedras, de las que solamente serán dos de Matemáticas, y cuyo detalle de funcionamiento es el siguiente :una donde un maestro leerá por la mañana la Esfera, Astrología, Astrolabio, Perspectiva y Pronósticos, y otra donde otro diferente leerá por las tarde Geometría, Geografía, Hidrografía y de Relojes. Como se ve la enseñanza puramente matemática no podía estar a más bajo nivel y sin embargo hubo que recurrir para ejercerla a profesores extranjeros como el Padre NIEREMBERG y otros, cuyo lenguaje, como decían las Universidades de Alcalá y de Salamanca

en la enérgica representación que elevaron a Su Majestad en contra del sistema, había de resultar a los alumnos tan desapacible como incomprendible a veces. Añadiendo a mayor exposición al Rey, el peligro de que los tales sujetos podían ponerle en justo temor por ser espías de nuestros más interiores pensamientos.

Esos Estudios Reales de San Isidro sustituyeron en cierto modo a la llamada Academia de Matemáticas que a instancias del gran HERRERA mandó fundar Felipe II a finales del xvi, a fin de que por traducción de obras clásicas se lograran vulgarizar las Matemáticas puras y aplicadas de entonces. Debemos recordar que a finales del xvii y en pleno período de decadencia, se destacó Hugo de OMERIQUE, nacido en Sanlúcar de Barrameda, aunque de padres extranjeros. Sus trabajos empezaron a publicarse en 1698. Con ello se proponía restaurar la Geometría sintética de los griegos, idea alabada por NEWTON, cuyo juicio elogioso le dio gran notoriedad hasta el punto de haberle presentado algunos, con manifiesta exageración, como cofundador de la Geometría Analítica de DESCARTES.

Como señalado Profesor de estas Ciencias en la Universidad debemos citar al Obispo Cisterciense D. Juan CARAMUEL LEKOWITZ, nacido en Madrid en 1606. Fue Catedrático en Alcalá y escribió, además de otras materias, sobre Matemáticas, siendo sus obras muy aplaudidas.

Pasemos ahora a considerar los Centros Militares para enseñanza de las Matemáticas en esos mismos años.

En 1 de abril de 1600 crea Felipe III en Madrid la Real Academia de Matemáticas, siendo primer director el ilustre artillero italiano Julián FERRUFINO, cuya gran erudición y saber era muy notorio desde que en 1589 pasó de Milán a España, para explicar los fundamentos de la Artillería. Muerto cuatro años después le sucede su hijo Julio César, también famoso artillero, quien regenta la Academia durante más de cuarenta años hasta que impedido físicamente viene a reemplazarle Luis CARDUCCI, reputado maestro, arquitecto y autor de importantes obras científicas. A él le siguieron a la cabeza de ese Centro el padre AFLITTO, y el ingeniero SOTO, D. Juan DE LA ROCHA, Jorge DEL POZO, Juan ASENSIO, y el Teniente Maestro de Campo General D. Julio BAMPHI. Pero no obstante el prestigio de todos ellos, la aplicación de las cátedras a usos militares fue decayendo, resultando así que, a finales del siglo, el Ejército no obtenía de ellas los resultados previstos. En parte se atribuyó este fracaso a la ubicación en la Corte de dicha Academia, ya que abundando en Madrid los motivos de solaz para distraer a los alumnos, no era de extrañar la pereza de éstos en sus trabajos. Razón por la cual se extingue la Academia en 1697, decidiéndose dos años después restablecerla en Barcelona, con los resultados que habremos de ver al estudiar el xviii.

Otro Centro de inspiración castrense y que alcanzó en todas partes gran prestigio, fue la Real Academia de Bruselas, establecida en dicha capital en la segunda mitad del xvii y cuya dirección se confió al militar español y científico sobresaliente D. Sebastián FERNÁNDEZ DE MEDRANO.

De origen humilde empezó éste su carrera de simple soldado, pero con tan gran afición por las Matemáticas que, como él mismo decía, efectuaba sus servicios en los Cuerpos de Guardia y avanzaba en las marchas llevando la pica al hombro y los libros de esa ciencia en la mochila para estudiarlos

en los descansos. No tenía otro profesor, como afirma también en su autobiografía, que la propia manía que se le había puesto en la cabeza, y recordando aquella época añadiría: "Siendo la matemática cosa tan enajenada de la Monarquía en ese tiempo, los oficiales de mi Tercio, al verme estudiarla, me tenían por loco." Extendida no obstante su fama fue ascendido a alférez y puesto, como dijimos, al frente de la Academia a la que dio tal impulso, que en poco tiempo no sólo logró dotar al Ejército de Flandes de Artilleros e Ingenieros de brillantes aptitudes sino que también buen número de oficiales extranjeros acudieron a sus aulas, atraídos por la fama de su nombre. Por su parte él se mostraba siempre satisfecho de las aptitudes que descubría en sus discípulos y así leemos que al dedicar al duque de VILLAHERMOSA su obra titulada *Rudimentos geométricos y militares*, le dice textualmente: "Si algunos han calumniado a los españoles de poco aptos para las Matemáticas, mi experiencia enseña lo contrario, pues en dos años que llevo en este ejercicio he visto muchos y entre ellos oficiales de su posición que se han distinguido en ellas", lo que igualmente había de afirmar poco después al propio Felipe V. Acrecentaba notablemente el mérito de MEDRANO la circunstancia de tener que escribir los muchos textos que redactó, en idiomas castellano, francés y valón para poder así ser comprendido por sus discípulos. A los cuarenta años de edad y abrumado por la constante lectura de libros y por el incesante esfuerzo de escribirlos quedó ciego, no obstante lo cual prosiguió su labor dictando obras de Aritmética, de Geometría Especulativa y Práctica, de Artillería y de Táctica, llegando a ser Maestre de Campo y poco después Sargento General de Batalla por sus grandes méritos al frente de esa Real Academia, cuya dirección conservó hasta la muerte. Si ella —dice ALMIRANTE— en lugar de radicar en Bruselas con escasos medios y reducido horizonte, se hubiera instituido en Madrid, su influencia sobre España hubiera sido incalculable. Es digno de recordar en esta ocasión que MEDRANO publicó en 1680 la primera traducción al castellano de los *Elementos de Euclides*.

Naturalmente ni esta Academia de Bruselas, ni la Real Escuela de Artilleros de Nápoles, de la que en 1679 era maestro GRIMALDI, cubrían las necesidades de oficiales facultativos. Hubo que crear otros centros en Cádiz, Barcelona y San Sebastián, los cuales, mediante tres años de estudios, capacitaban a sus alumnos para el servicio de artilleros e ingenieros. Hacia 1698 varió el sistema preparándose e instruyéndose a los aspirantes en sus propios regimientos, lo que se hacía con mucha más imperfección. Merece igualmente recordarse la Escuela de Matemáticas que a fines de siglo fundó en Barcelona el Ingeniero y Capitán de Caballos D. Juan Antonio PICELI en la que explicaba Matemáticas el competente Capitán de Infantería, D. FRANCISCO LARRANDO DE MAULEÓN, autor entre otras obras de los *Elementos de Euclides comentados* y del llamado *Estoque de Guerra*, cuyo primer tratado contenía seis capítulos referentes a Geometría práctica.

SI PASAMOS AL SIGLO XVIII NOS ENCONTRAREMOS EN ÉL CON EL VERDADERO APOGOE DE LA CIENCIA NEWTONIANA. AL ESTUDIAR LOS MOVIMIENTOS CELESTES Y LLEGAR A RESOLVER LAS ECUACIONES DIFERENCIALES QUE LOS TRADUCEN, AQUEL MISTERIO QUE

parecía impenetrable se desvela y un campo milagroso se abre para la inteligencia de los hombres. TAYLOR, MOIVRE, los hermanos BERNOULLI y otros muchos aparecen como felices continuadores del análisis infinitesimal, descubiertos, como decíamos, al final del XVII. EULER, con su portentosa capacidad, brilla entre aquella constelación con luz que ciega. LAGRANGE con LAPLACE, LEGENDRE y LACROIX enmarcan el Siglo de Oro de la Matemática francesa. En toda la primera mitad de esa centuria, la preferencia por el análisis frena los avances de la geometría, pero en la segunda parte de ella nacen, de esta Ciencia, ramas desconocidas hasta entonces. MONGE es el artífice de estos admirables descubrimientos que hacen surgir dos nuevas geometrías: la Descriptiva y la Diferencial. La legión de discípulos que colaboran con él amplían el área de sus investigaciones. CARNOT descubre la Geometría proyectiva. Me permito además hacer una especial mención suya, porque aparte de ser un destacado matemático de este siglo, fue también el creador, como miembro del Comité de Salud Pública, de aquellos catorce ejércitos de la República y quien trazó todos sus planes de campaña, lo que le valió el título de Organizador de la Victoria. Brillante ejemplo de cómo el talento matemático puede influir favorablemente en los altos cerebros de la milicia, iluminándolos a veces. Y si no como discípulo de MONGE, cuando menos entre los seguidores de su Escuela, merece igualmente recordarse a PONCELET, inventor de los principios de las polaridades recíprocas y de las dualidades, cuya aplicación sistematizó tan notablemente a la Geometría.

Si ello pasaba entonces en las naciones más avanzadas, veamos ahora lo que ocurría en nuestra Patria. Comparado con todos esos avances, el panorama matemático de España era francamente desolador. Aislada científicamente del mundo en el que las Matemáticas iban ensanchando sus dominios, cuando precisamente por nuestro atraso a partir de la segunda mitad del XVI, más necesitábamos de su contacto, esa desconexión nos había de resultar fatal. Su consecuencia sería aquel "enquistamiento espiritual" que comentaba CAJAL con estas palabras: "el talento hispano, a manera de un tumor, se desarrolla viciosa y monolateralmente, nutriéndose exclusivamente de la pobre savia nacional". Se atribuyó el origen de este alejamiento a la pragmática de Felipe II en 1550 que prohibía a los naturales de sus reinos el estudiar fuera de ellos; pero aun reconociendo las tristes consecuencias de tan descabellada idea, convengamos en que, cuatro siglos después de estar inventada la tipografía, la divulgación de las obras por la imprenta hubiera permitido a España conocerlas de haber tenido interés en consultarlas. De cómo, sin embargo, eran desconocidas da clara idea el juicio del P. TOSCA cuando dice: "son en España tan forasteras las Matemáticas que aun entre los eruditos hay pocos que entienden las voces facultativas más comunes".

De lo que ocurría en Salamanca da cuenta clara aquel estafalarario profesor Diego DE TORRES VILLARROEL, catedrático de Astrología y Matemáticas en la única aula de esta Ciencia que estuvo treinta años sin maestro y ciento cincuenta sin enseñanza. "Hallé —dice— en esta madre de la sabiduría tan desgraciado estudio sin reputación, sin séquito y en un abandono terrible. No había en librerías libros ni instrumentos matemáticos, y hoy, que estamos al final de junio de 1752, sigue huérfana de todo eso. Muchos

sostienen que las Matemáticas son enredo y cosas de diablos y de brujas y siguen creyendo los otros catedráticos que esta ciencia tiene sabor a encantamientos y farándulas”.

Un grupo de aficionados pretende al final del siglo crear una Academia de esta disciplina, solicitando para ello que se traigan del extranjero libros y aparatos. Es bochornoso leer las discusiones que este afán suscita en los claustros durante nada menos que cinco años. Al final se opone la Universidad a la creación de tal Academia, a la que califica como una oficina de su deshonor. Aunque TORRES, como decíamos, era díscolo, excéntrico y pasaba su vida en constantes pleitos y alborotos contra sus compañeros, aunque incitaba además a sus discípulos a manifestarse ruidosamente por las calles, cargados de armas de todo género, disparando bocas de fuego y cohetes, subiéndose a las torres y haciendo sonar con estrépito las campanas de las parroquias, no puede negársele sin embargo un avanzado conocimiento de las matemáticas de entonces, un particular ingenio y un gran afán por traer a España los avances de esa Ciencia.

Mucho más formal era el estado en que se encontraba la Universidad de Valencia en relación con estos estudios. El solo nombre del célebre filipense P. Tomás Vicente Tosca, al que recientemente hemos citado, bastaba para honrarla. Su obra matemática impresa en nueve tomos en 1715 fue aplaudida por sabios extranjeros. Su aposento —dice ORTI, el historiador de esa Universidad— era una nueva cátedra a la que concurrían muchos caballeros jóvenes y se empleaban en el estudio. Había entonces en Valencia varios matemáticos de nombradía y así se cita al mercedario Fr. Juan Aparicio, a D. Félix Falcón de Belaochaga y a un profesor de Astrología cuyo nombre no se menciona, muy amigo del P. Tosca y el cual lo declaraba como gran aficionado.

Decretada en 1767 la expulsión de los jesuitas, se produce tres años después una radical reforma en las Universidades. Con ella se transforman sus antiguos sistemas con sus métodos vetustos, sus Colegios mayores, sus fueros y sus privilegios. Se crean nuevos Centros para atender a las disciplinas que las Universidades hasta entonces ni enseñaba ni dejaban enseñar. El más interesante de todos es el de los “Estudios de San Isidro”. En el decreto de su creación se dispone que en su plan figuren; un maestro que en dos años enseñe por algún compendio las matemáticas teniendo mil ducados de asignación y otro con igual estipendio para alternar con él. Desempeñaron estas clases D. Antonio Rosell y D. Vicente Durán, quienes explicaban el texto de Bails y un compendio del mismo Rosell. Leyendo sin embargo las obras de Bails, reflejo de la matemática que divulgaban, se desconsuela uno pensando en la elementalidad de tales cursos. La matrícula era no obstante bastante numerosa para la poca afición que había entores a estos estudios, resultado así que San Isidro tenía por lo menos tanta como la Universidad de Alcalá y bastante más que las otras menores.

En ese mismo plan de 1770 se dispone que haya en toda Universidad dos cátedras de Matemáticas y Física experimental sin cuya aprobación nadie podría matricularse en Medicina.

Recordemos por fin, como noticia local, que en la “Sociedad Económica de Amigos del País”, fundada aquí en Zaragoza en 1776, había, entre

otras Cátedras, dos también de Matemáticas, si bien de una altura igualmente modestísima.

Pasemos ahora una rápida revista a los distintos Centros militares de la época en los que se atendía preferentemente a la enseñanza de las Matemáticas. El primer Colegio de nobles que se creó por los padres jesuitas con el título de Seminario se fundó por munificencia de Felipe V en 1725, y a pesar de las muchas alternativas por que pasó y los períodos de suspensión que tuvo, llegó hasta 1836. Su régimen y disciplina eran típicamente castrenses. Los alumnos usaban espadín, gran peluca rizada y empolvada, sombrero galoneado y banda azul. Se instruían en Matemáticas durante cuatro años y simultaneaban tales estudios con los de Balística, Artillería, Arquitectura Militar y práctica de Esgrima y de Dibujo. La razón de todos estos estudios se fundamentaba diciendo que el servicio del rey y de la Patria, que deben ser siempre blanco de la nobleza, exigen todos esos conocimientos, para favorecer y mandar después acertadamente a los que ya los practican. Como en la mesa se acredita la educación y la índole personal de los sujetos, se cuidaba mucho el exigir comer con pulcritud y aseo, existiendo profesores seglares para enseñar con perfección el arte cisorio o de trinchar, los que disponían además de modelos y aparatos adecuados. Hubo seminarios de nobles en Calatayud, en Barcelona y en Valencia. A la expulsión de los jesuitas sufrieron estos Centros las consecuencias inevitables, al pasar de un régimen de comunidad religiosa, servicio gratuito y conciencia estrecha a otro de personal asalariado y con floja dedicación. En 1785, y viendo que la verdadera nobleza los desdeñaba, se transformaron algunos en Colegios militares para hijos de oficiales. Estaban dirigidos entonces por militares de alta graduación y se enseñaba en ellos, aparte de las Matemáticas, la Táctica, Esgrima, Equitación, Baile, Música y Lenguas francesa, inglesa, griega y hebrea.

Fueron sin disputa en este siglo brillantes y muy provechosos centros de instrucción científica la Real Academia de Matemáticas de Barcelona y la también Real Sociedad de Matemáticas de Madrid. El Ministro de la Guerra D. José PATIÑO estableció solemnemente la primera en 1736, destinando a ella como Director a D. Mateo CALABRO, militar muy docto en Matemáticas que comenzó su carrera en empleos inferiores de Artillería y pasó luego a Ingenieros con categoría de Ingeniero ordinario, o sea de capitán. Ya anteriormente había dirigido CALABRO, ayudado por ingenieros franceses y flamencos, una Escuela que dio sazonados frutos y fue la que animó a que se crease esta otra Academia. Como ayudante suyo llamó a su lado al también ingeniero militar D. Pedro LUCUCE, quien dos años después, por pase de CALABRO a Valencia asumió la dirección del Centro. Persona, como iremos viendo, este LUCUCE dotado de una amplísima ilustración, no limitó las enseñanzas como se había pensado en un principio a las Matemáticas, la Artillería y la Fortificación, sino que las extendió a todos los otros ramos relacionados con la Milicia. Gracias a eso alcanzó la ilustración militar nuestra en este siglo XVIII un nivel muy superior al de las épocas pasadas. Bajo su mando se cumplió con fidelidad la letra del Reglamento que había otorgado el rey y que decía literalmente: "Por cuanto, considerando de gran importancia para mi reino, de esplendor para mis ejércitos y de bien para mis vasallos, que haya sujetos inteligentes en Matemáticas de los

que dimanen seguros aciertos en operaciones militares, se ha inclinado mi real ánimo a establecer una Academia para que la nobleza y juventud española tenga donde instruirse en lo que corresponde a un buen oficial y sean adornados de las partes de las Matemáticas necesarias para ser admitido en Artillería e Ingenieros". Los estudios duraban tres años, divididos en cuatro cursos de nueve meses. En los dos primeros se cursaban las materias comunes a los oficiales de todas las Armas; los otros dos eran de las especialidades de aquellos dos Cuerpos. La Academia alcanzó un alto grado de esplendor y funcionó durante todo el siglo sin más interrupción que la que motivó la guerra contra la República francesa, durante la cual profesores y alumnos dejaron en reposo los libros y acudieron solícitos a tomar las armas.

Alma de ella fue, como dijimos, su inteligentísimo y dinámico director LUCUCE. Destacábase éste en la ciencia matemática y, por lo mismo, sentía el dolor de conocer aquel poco aprecio que se concedía en España a estos estudios y la carencia de libros acomodados a dar a conocer estas materias y sus consiguientes aplicaciones militares. Llevado del afán de llenar esta laguna escribió un *Curso Matemático para Instrucción Militar*, desarrollado en siete volúmenes. En él trató con notable extensión y acierto toda la parte de Matemáticas necesaria para la Academia, completándola con estudios de Fortificación, Artillería, Cosmografía, Mecánica y Óptica, Geografía y Náutica. Al mismo tiempo que publicaba esos textos escribía sobre el cálculo de cantidades reales e imaginarias para ayuda de los aficionados. Entre los papeles inéditos que dejó al morir se encontraron "borradores de diferentes cálculos matemáticos", "tres cuadernos sobre análisis para destruir reglas de cálculo integral", "seis sobre puntos de cálculos diferenciales e integrados". En el Archivo de Simancas, y en diferentes legajos numerados, se conservan tres libros manuscritos, tamaño folio, de tablas de logaritmos y doscientos ocho cuadernillos sueltos, también de logaritmos, todos calculados y escritos de su propia mano. Y esto aparte de otra serie muy profusa de trabajos personales suyos sobre otras Ciencias y publicaciones militares. Fue además un gran ingeniero cuyas propuestas, informes y trabajos de fortificación le acreditaron de magnífico maestro. Poco antes de morir, a los ochenta y siete años, fue ascendido a Teniente General. La pérdida de tan insigne sabio fue no sólo sentida con hondor por todo su Cuerpo, sino por el Ejército entero del que fue honra y prez. Mereció por ello puesto culminante entre los grandes hombres que tuvo España en el XVIII. MEDRANO, director como dijimos de la Real Academia de Bruselas, y LUCUCE de la de Barcelona, son dos verdaderas glorias, por su actividad y por su talento, para la Milicia de aquellos siglos.

Aunque no fuera dilatada su vida no debemos silenciar aquellas "Escuelas de Matemáticas" que en 1751 fueron creadas por soberana disposición de Fernando VI, y puestas bajo la dirección de su Real Cuerpo de Artillería. Se justificaba su implantación, por cuanto como S. M. decía: "Habiendo considerado lo importantísimo que es para el mejor éxito de mis expediciones militares, honor de mis armas, desempeño feliz de varias comisiones de mi servicio, el que los oficiales de mis ejércitos unan al natural valor, amor a la gloria, fidelidad y propensión al cumplimiento de sus obligaciones, la inteligencia en las Matemáticas, por ser ésta la que

habilita en las resoluciones y consolida el acierto en las preciosas máximas de la Guerra: He resuelto se erijan en las plazas de Barcelona y Cádiz, Escuelas formales de Matemáticas, con el título de Artillería”.

Y en la copiosa literatura de aquel regio Decreto, hay unos sustanciosos párrafos en los que se detallan todos los estudios a seguir. Así leemos, por ejemplo en los apartados xi y xii, que para que un oficial de Artillería pueda desempeñar con acierto los encargos de su empleo ha de estar enterado de la Aritmética inferior, progresiones aritméticas y geométricas, literal y superior. Los 6 primeros libros de Euclides y además el 11 y el 12. Las secciones cónicas, parábola y elipse y una noticia primaria de las propiedades de la hipérbola y su construcción. La Geometría práctica, plana y sólida. La Trigonometría rectilínea, construcción y uso del canon trigonométrico y de los logaritmos con aplicación a la resolución de triángulos.

Y siguen a esos capítulos otros varios dedicados más que a Matemáticas puras a las aplicaciones de ellas, que omito para no alargar este discurso. Pero no me resisto a la tentación de comentar el apartado xxxvi de ese prolijo documento en el que textualmente se dice: “como habrá muchos caballeros particulares que por el lustre de su nacimiento quieran dedicarse a los estudios de esta Ciencia, y otros que teniendo sobresaliente talento y aplicación, por no poder probar su hidalguía dejarán de estudiar, es mi voluntad se admitan en cada una de esas Escuelas hasta cinco de los expresados sujetos, pero bien entendido que no se les ha de dispensar la limpieza de sangre ni oficio.”

Modesta iniciación, opinamos nosotros, y excesivamente condicionada, de lo que hoy llamamos igualdad de oportunidades que tan generosa y acertadamente abre las puertas de su porvenir a quienes lo merecen por su inteligencia y lo requieren por su pobreza. Pero modesta y todo, digna de señalarse con encomio dentro de aquellos tiempos en los que, dominando tan rígidas ideas y tan rigurosos prejuicios, la real concesión habría de ser indudablemente cosa original y atrevida.

Ocupémonos a continuación de la Real Sociedad de Matemáticas de Madrid. Sintiendo el Conde de ARANDA la necesidad de impulsar los estudios de Ciencias exactas cultivados casi exclusivamente por militares, pensó la conveniencia de crear un organismo que librara a los españoles de la ignorancia en que estaban sumidos. Aprovechando las circunstancias de haber sido nombrado Director General de los Cuerpos de Artillería y de Ingenieros unificados en 1756, decidió crear, con oficiales de ellos versados en Matemáticas, una Academia semejante a las que Felipe II fundó para la Lengua y para la Historia. En la propuesta que elevó a Fernando VI, recuerda cómo anteriores Escuelas, a cargo también de militares, dieron a la nación medios de instruirse. Pero preocupado con la falta de textos adecuados, sigue diciendo: “nunca en Matemáticas sobresalió España y lo poco escrito sobre ellas son textos antiguos y escasos en explicaciones. Los libros son sin embargo los que forman a los hombres. Y siendo las matemáticas la ciencia que se considera el más noble estudio, infalible, instructiva, útil al bien común y precisa para la guerra, ¿cómo han de ignorarse en los dominios de un tan gran príncipe como Vuestra Majestad?”. Por ello propone que se nombren cinco artilleros y cinco ingenieros de los más sobresalientes en Matemáticas con la misión de recoger obras antiguas y mo-

dernas relativa a esa Ciencia cuya versión sería fácil porque entre los elegidos siempre habría quienes las entendieran y pudieran traducir sin dificultad. Deseando que su obra tuviera sólidos cimientos se designó como primer Miembro suyo al entonces Coronel LUCUCE, de quien acabamos de ocuparnos, y cuya reputación científica, ganada en Barcelona, era pública y notoria. El propio Conde se declaró protector de la Sociedad prometiéndola todo su apoyo. Su idea era asociar a este Centro oficiales inteligentes de Artillería y de Ingenieros capaces de desarrollar un amplio curso Matemático. Reducido por el momento a ocho el número de ellos, designó, de acuerdo con LUCUCE, como Artilleros al Teniente Coronel DATULY, Capitán CARDOSO, Teniente LASSO DE LA VEGA y Subteniente RUEDA y como Ingenieros a los Capitanes LEMANZ y GARLAND, Teniente CÓRDOBA y Subteniente FILLERA. Todo marchaba bien y en perfecta armonía prometiendo un gran porvenir, pero al dimitir dos años después el Conde DE ARANDA y ser reemplazado por el Teniente Coronel de Artillería LA CROIX, surgieron una serie de disputas y conflictos entre LUCUCE y él, que degeneraron en una pugna entre Artilleros e Ingenieros, Cuerpos que acabaron por desunirse siguiendo como antes independientes. Se argumentaba que no había razón para haberlos fundido, teniendo como tienen realmente misiones opuestas, puesto que, si la de los Ingenieros es construir, la de los Artilleros es destruir. Por otra parte la espera de publicación de textos se retrasaba mucho, lo que no debía extrañar, pues la misma Academia de Ciencias de París tardó treinta y tres años en comenzar sus primeras publicaciones. No obstante se buscó en ello pretexto para disolverla y en 1760 y reinando ya Carlos III, se ordenó su desaparición. Siempre le quedaría sin embargo el orgullo de haber sido la precursora de la Academia actual de Ciencias de Madrid, como de ella lo fue también aquella otra que creó Felipe II y que fue extinguida en el reinado de su hijo y sucesor.

En 1764 se abre en Segovia la Academia de Artillería de la que es primer Director el Conde DE GAZOLA. Antiguo Comandante General de Artillería en Nápoles, Carlos III lo admitió a su servicio como Teniente General y en 1763 le nombró inspector del Real Cuerpo. La Academia de Segovia tuvo como primer profesor y Director de estudio al padre jesuita EXIMENO a cuyo cargo corrió en su apertura el discurso de inauguración. No es extraño este nombramiento teniendo en cuenta que anteriormente en Colegios de esa misma Orden religiosa, como en aquel de San Isidro, ya se explicaban materias intrínsecamente militares. El historiador del Real Cuerpo D. Ramón DE SALAS, cuenta con algo de ironía, que el jefe de Estudios dejó colgada de un clavo en su despacho su sotana y que allí siguió al cabo de los años apoyada en él. Era profesor de Matemáticas el Artillero D. Cipriano VIMERCARTI, quien escribió un tratado, no impreso, en ocho volúmenes que mereció grandes elogios. PROUST enseñó Química y organizó un laboratorio que no tenía igual en toda Europa. El crédito científico de la nueva Academia fue realmente extraordinario, pero las incidencias de la Guerra de la Independencia obligaron a los alumnos y profesores a salir de Segovia, distribuyéndose entre Sevilla, San Fernando, Santiago de Compostela, Menorca y otros sitios.

A la salida de los jesuitas en 1767, se estableció en su antiguo convento de Alcalá la Academia de Ingenieros. Desde su principio había de lograr

este Centro brillante reputación que en siglos posteriores se afirma y consolida. Con la creación de ambas academias, se reconocía que las Universidades de entonces seguían sin dar Matemáticas al Ejército, como se lo pedía Felipe II, y que tampoco los Colegios de jesuitas los había proporcionado, como esperaba obtenerlos de ellos Felipe IV. Habría de lograrlos por sus propios medios la Milicia, cuando menos en la esfera de pequeño radio dentro de la que los necesitaba para sus aplicaciones guerreras.

Y ENTREMOS EN EL ÚLTIMO SIGLO de nuestro estudio. Siglo del rigor y de la lógica será para las Matemáticas la centuria diez y nueve. Toda aquella ingente labor de los dos anteriores será profundamente analizada, constituidos definitivamente sus avances, y al hacerlo aparecerán nuevas ramas en el árbol frondoso cuyas raíces están tan firmes en la tierra. Así surgirán las teorías de conjuntos, de grupos de funciones, la lógica matemática y las geometrías no euclidianas, sintética y neoproyectiva. GAUSS será el creador de la primera de esas Geometrías y con él destacarán otros dos geómetras de dos países que hasta entonces no se habían significado en el campo de estas Ciencias; BOLYAI, como húngaro y el Coronel LOVATCHEVSKI, como ruso. El análisis infinitesimal, sometido al mismo riguroso examen de principios, buscará en la aritmética sus más firmes cimientos originándose así la "aritmética" suya, de la que será BOLZANO precursor, seguido por CAUCHY, JACOBI, ABEL, WEIERSTRASS. Paralelamente irá avanzando el álgebra con pasos seguros. Con RUFFINI, consagrado al estudio de la resolubilidad de las ecuaciones algébricas de grado superior, se iniciará la teoría de los grupos seguida de aquella otra de las formas que permanecen invariantes para ciertos grupos de transformaciones. En cuanto a la geometría sintética, CHARLES y STEINER, seguidos de PAULUS y STAUDT, darán entrada al imaginarismo geométrico, el que a su vez permitirá la autonomía de la Proyectiva. CAYLEY y CREMOSA ensancharán de tal modo el área de esta última que llegará a pensarse si realmente la Geometría Proyectiva no será ampliamente toda la Geometría.

Mientras tanto nuestras Universidades empiezan el nuevo siglo en medio de su habitual retraso y apatía. Pero afortunadamente para ellas y para la cultura patria, a medida que van pasando los años de la nueva centuria, un ansia de progreso y de modernización en sus enseñanzas matemáticas y en general científicas, se irá acentuando claramente. Contribuirán a él por una parte la nueva organización de sus varias Facultades de Ciencias y el estímulo que la creación formal, a partir de 1823, de las Escuelas de Ingenieros Civiles de las que habían de surgir como profesores y como alumnos matemáticos eruditos, supone también para esos progresos. Influencia asimismo vigorosa, tendrá también sobre ellos la constitución de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales acordada en decreto de 1847, siendo Ministro de Comercio, Instrucción y Obras Públicas —demasiados cometidos para una sola persona— el Sr. ROCA DE TOGORES y de la que pasaremos inmediatamente a ocuparnos. Ya casi a finales de siglo el plantel de profesores universitarios en Exactas señala por su altura y sus actividades un nivel insospechado. Recordemos a la cabeza de todos a

TORROJA, que a fuerza de asombrosa tenacidad logra transplantar a nuestra Patria los modernos estudios sobre Geometría de la Posición, saltando desde EUCLIDES hasta STAÜDT. Traigamos a nuestra memoria, muchas veces infiel, otros nombres en esa fila de merecimientos: ALVAREZ UDE, PLANS, VEGAS, IÑIGUEZ, GALDEANO, etc. Con ellos otros cuyos apellidos están ahora desdichadamente alejados de nuestra mente, podía exclamar en 1913, en su ya repetido discurso de Oviedo, el genial REY PASTOR, siempre algo pesimista: "hoy nuestro retraso en Geometría es sólo de medio siglo y en Análisis algo mayor". Y no terminemos esta relación sin citar dos apellidos que sería imperdonable olvidar. Uno el de ECHEGARAY, cuyos talentos realmente asombrosos en estas y en otras disciplinas de Ciencias y de Letras, llenan la segunda mitad de este siglo y tanto enaltecen a los ingenieros de caminos, y el otro, impropia y excepcionalmente traído a esta centuria, a la que apenas pertenece más que por su nacimiento en sus muy últimos años, pero que va a proyectar sobre el siglo siguiente, en el que ahora estamos, la luz brillante de su genio matemático; el de ese mismo REY PASTOR recientemente fallecido y por cuya muerte todavía llevamos crespones de luto sobre nuestros corazones.

Surge ahora la pregunta de lo que hacía científicamente en todo ese tiempo nuestro Ejército. Es un período de cien años realmente tenebroso y agitado para él. Se inicia con aquella gloriosa epopeya de nuestra Independencia, siguen los coletazos de las inestabilidades políticas, la terrible desmembración de nuestro Imperio Colonial, la Guerra Civil de los amargos siete años, la etapa de los pronunciamientos militares, las algaradas revolucionarias, la segunda y sangrienta contienda carlista, para acabar con aquel desastre del noventa y ocho que liquida los restos amados de nuestros dominios de Ultramar. Tiempos todos más propios para pensar en afilar las armas que en devorar los libros.

A medida que el prestigio de nuestras Facultades de Ciencias se va afirmando, decae, en su aspecto matemático, el de nuestros antiguos Centros Militares de Instrucción científica. Y el ejército contempla este cambio sin dolor, más bien con alegría, porque el ejército es intrínsecamente patriota y porque para España es un gran orgullo el que sus Universidades, sus Escuelas especiales de Ingenieros y sus Academias de Ciencias, cultiven, con todo cariño y devoción, los estudios matemáticos. Al fin y al cabo si en tiempos de excepción, si en horas de apatía, tuvo él que soplar el rescoldo para que la llama no muriera, no era esa su vocación ni su destino. Su misión está en la guerra y no es la guerra ninguna ciencia exacta. Hace ya bastantes años lo afirmaba JOMINI en su *Compendio* del arte de la misma cuando escribía: "el compás de los geómetras se oscurece ante genios guerreros como los de NAPOLEÓN y FEDERICO. No es nunca para mí desdeñable el mérito de los oficiales versados en ciencias. Les profeso veneración. Pero mi experiencia me dice que si la ciencia es necesaria para construir o atacar plazas fuertes, levantar planos, etc., sólo es de corto apoyo en los combates de la estrategia y de la táctica, en los que los impulsos morales juegan papel muy principal. Aun los respetables discípulos de EUCLIDES, capaces de mandar ejércitos, deben, para sus éxitos y glorias, olvidar un poco su trigonometría. Como la olvidaba también NAPOLEÓN cuyas brillantes operaciones parecen pertenecer más al dominio de la poesía que al

de las Ciencias Exactas". Y a mayor abundamiento resumía su juicio en esta frase: "la guerra es un arte apasionado y en ningún concepto una operación matemática".

Pero aquel prestigio científico acumulado por el Ejército en los siglos xvii y xviii y que se sostiene todavía en el xix, le ha de permitir disfrutar de una reputación bien merecida. Así lo acredita la representación suya que al fundarse, como decíamos, en 1847, la Academia de Ciencias se incorpora desde el primer momento a sus filas elegidas. De los diez y ocho académicos nombrados entonces por la Reina como fundadores, cuatro pertenecieron a la Milicia dentro del grupo matemático y sus nombres fueron los siguientes: Brigadier de Infantería, Coronel de Artillería D. José DE ODRIZOLA, Coronel de Infantería, Teniente Coronel de Artillería, D. Agustín VALERA; General de Ingenieros, D. Celestino DE PIÉLAGO, y Brigadier de Estado Mayor, D. Antonio TERRERO, quien además presidió durante muchos años la Sección de Ciencias Exactas. Al constituirse definitivamente la Academia con el total de sus treinta y seis miembros, y al elegir por votación a su primer Presidente, recae el honor en el General de Ingenieros, D. Antonio Remón ZARCO DEL VALLE, Caballero del Toisón de Oro, quien lo ejerce durante diez y nueve años, hasta su muerte. Y dentro del siglo xix que estamos considerando, fueron académicos por elección en Ciencias Exactas los siguientes, que relaciono por su antigüedad en la entrada: General de Estado Mayor, D. Manuel MONTEVERDE; Brigadier de Artillería, D. Manuel FERNÁNDEZ DE LOS SENDEROS; Coronel de Artillería, D. Frutos SAAVEDRA MENESES; General de Ingenieros, D. Carlos IBÁÑEZ DE IBERO, Marqués de Mulhacén; Coronel de Artillería, D. José BALANZA Y BARANDA, muerto heroicamente, a los doce días de su ingreso, con motivo de los sucesos del Cuartel de San Gil; General de Artillería, D. Pedro DE LA LLAVE Y DE LA LLAVE; Coronel de Ingenieros, D. Joaquín BARRAQUER Y ROVIRA; Coronel de Ingenieros, D. Fernando GARCÍA SAMPEDRO.

Insisto en que todos ellos pertenecieron a la rama de Ciencias Exactas, pues hubo otros numerosos de similar procedencia castrense que fueron académicos en los grupos de Ciencias Físico-Químicas o Naturales y a los que por esa razón no cito en mi discurso.

Por último, y aunque por otras causas, es digno de recordar que en los premios anuales que concede la Academia y que ordinariamente se limitan a uno solo por año, merecieron alcanzarlo conjuntamente en 1893 los Señores D. Manuel BENÍTEZ Y PARODI, General de División de Estado Mayor, Académico electo después en 1903, y D. Ignacio SALINAS, Coronel de igual Cuerpo, sobradamente conocidos ambos como autores de los textos de Aritmética y Álgebra que llevan su nombre y que tan utilizados han sido en las preparaciones para varias carreras. La memoria que fue premiada versaba sobre "Exposición razonada y metódica de los desarrollos en serie de las funciones matemáticas".

PERO SÉAME PERMITIDO AHORA, para concluir, presentar a esta digna concurrencia, que para agobio suyo me está escuchando, dos figuras matemáticas del siglo xix particularmente queridas para mí. La una, por la razón de haber sido el profesor más sobresaliente de aquella Academia General

Militar de Toledo, creada en febrero de 1882, a la que siempre rendí tan alto respeto y cuyo cuerpo de maestros fue elegido entre lo más florido del Ejército, por lo que era difícil para uno de ellos destacar sobre los demás. Me refiero al malogrado Comandante de Infantería, D. Pedro ALCÁNTARA Y BERENGUER. La otra, ligada muy estrechamente a mí, por motivos de gratitud y de parentesco, unidos a la muy sentimental consideración de haber sido quien empezó a iniciarme en mis modestas aficiones matemáticas. Estoy haciendo alusión ahora, al Comandante de Artillería D. Juan Jacobo DURÁN Y LORIGA, cuyos méritos científicos expondré también a continuación.

El Comandante BERENGUER era, además de militar y gran militar por cierto, matemático, arquitecto, historiador, publicista, políglota, arqueólogo y bibliófilo. En todos estos aspectos y en algunos más fue estudiado en aquella gran velada que a su muerte se le consagró en el Centro del Ejército y la Armada el 3 de junio de 1901 y en la que tomaron activa parte las primeras figuras castrenses de la época. Ni yo recuerdo haber leído otro homenaje parecido ni sería fácil aun con los mismos motivos repetirlo en estos tiempos. En aquel acto el General VILLALBA, Director y Profesor de tantas generaciones de Cadetes, hace su crítica como matemático. En 1895—dice—, escribió su Geometría Analítica, pero convencido de que para la profesión militar las Ciencias Exactas más que un fin han de constituir un medio, elimina del libro todas aquellas cuestiones que no tuvieran aplicación mediata o inmediata para la carrera. No obstante ello, estudia las figuras de dos y de tres dimensiones y aunque considerándolas preferentemente en coordenadas cartesianas, da ideas también de las polares, lineales y tangenciales. Poco después publica sus interesantes lecciones de Taquimetría. Pero su obra grande, la que le hubiera valido a vivir más años su ingreso, cuando menos como correspondiente, en la Academia de Ciencias, como lo era ya también de las de la Historia y Bellas Artes, fue la *Historia de las Matemáticas en España en el período anterior al siglo xvi*. En ella estudia la contribución de nuestros grandes matemáticos al progreso de esa Ciencia reivindicando la gran parte que tuvo entonces nuestra Patria en el renacimiento intelectual de Europa. A la vez que en este libro demuestra sus amplios conocimientos en Matemáticas e Historia certifica también sus dominios sobre el Latín y el Griego, de los que hace numerosas traducciones, como las hizo también por otros motivos y en distintas materias de textos franceses, italianos, alemanes y portugueses, lenguas que igualmente poseía.

BERENGUER, atacado por traidora enfermedad, llegó a ver oscurecida por completo su gigante inteligencia y quedó convertido en un ser inconsciente en la plenitud de una vida que se prolongaba dolorosamente. Murió joven y como dijo de él aquel poeta General, D. Leopoldo CANO en los versos que leyó en el citado acto necrológico:

Codicioso no del medro
sí del áspero deber
el humilde Berenguer
(que apenas se llamó Pedro)
no hizo del ocio costumbre.

Elevó al Cielo la frente
 (tragedias de lo eminente
 ¡el rayo cayó en la cumbre!)
 Por ser cuerdo acabó loco,
 por honrado murió pobre
 sólo en guerras batió el cobre
 ¡Era un sabio! (ascendió poco).

El Comandante, tempranamente retirado de Artillería, D. Juan Jacobo DURÁN LORIGA, nació en La Coruña en 1854. A los 15 años ingresó en la Academia de Segovia de la que después de brillantísimos estudios salió como Teniente de su Cuerpo a los 19. Poco después, y afianzada ya su fama de concienzudo matemático fue nombrado profesor de Mecánica de dicho Centro.

Los datos sobre su contribución científico-matemática que voy a leer a continuación fueron publicados en la *Gaceta de las Matemáticas*, que se editaba aquí, en Zaragoza, y corresponden al año primero, número doce, de diciembre de 1903 y forman parte de las fichas biográficas por las que la Revista daba a conocer nuestras grandes figuras en ese campo. He aquí la lista que cita de obras del Sr. DURÁN LORIGA:

Teoría elemental de formas algebraicas, obra de elegancia extraordinaria en sus demostraciones y muy favorablemente informada por la Academia de Ciencias de Madrid. *Tres capítulos de Geometría superior*, en los que presenta metódicamente las teorías de homografía e involución, lo mismo para series de puntos que para haces de rectas. *Tabla balística para tiro curvo*, trabajo de admirable precisión que revela una poderosa inteligencia y ha sido calurosamente elogiado por la Junta Superior consultiva de Guerra. *Tabla balística para el tiro directo*, con datos de sobresaliente valor.

Pero donde realmente se destaca su labor científica es en la variadísima y constante colaboración en la casi totalidad de las revistas matemáticas nacionales y extranjeras. De esta manera intervenía de modo feliz en cuantos trabajos realizaban los más notables geómetras de aquellos tiempos. Concretándonos a los principales de esos temas mencionaremos: *Sobre la potencia del triángulo*; *Sobre los círculos potenciales, radicales y antirradicales*; *Notas de Geometría presentadas al Congreso de Saint Etienne*; *Sobre círculos notables del triángulo*, trabajo leído en el Congreso de Nantes; *Sobre los parámetros de las ecuaciones del círculo*; *Transformaciones por rectas isobáricas*; *Sobre potencia relativa de un punto respecto a un círculo*; *Notas sobre Geometría del triángulo*.

Fue Miembro de Honor de la Sociedad Matemática de Francia y de la Asociación francesa para el progreso de las Ciencias; del Círculo Matemático de Palermo y de la Sociedad Científica de Méjico.

Verdadero sacerdote de la Matemática, se entregaba fervientemente a su enseñanza haciendo de ella un culto, inculcando a sus numerosos alumnos el amor y la admiración a esa Ciencia y obteniendo así en ellos magníficos frutos que recompensaban sus esfuerzos. En una brillantísima conferencia que pronunció en La Coruña en el acto del homenaje que se le con-

sagró en diciembre de 1911, contó esta anécdota suya, que no puedo resistirme a publicar, porque refleja mejor que nada su verdadera pasión por los estudios matemáticos:

“Hace aproximadamente un par de años —dice— y una vez terminada la cena en familia se disponía una de mis hijas a apagar uno de los focos de la lámpara de comedor de dieciséis bujías de intensidad para dejar encendidas solamente las tres restantes de a cinco bujías, que venían a formar los vértices de un triángulo equilátero cuyo centro era el primer foco. Ella comprendía que la intensidad del primero era aproximadamente la suma de las tres que quedaban encendidas, pero dudaba respecto a la más conveniente elección para alumbrar la mesa a causa de las distintas situaciones de aquellas lámparas. Yo, ante la duda, comprendí que la solución no era inmediata y me dispuse a resolver el problema de la forma que había de tener esa mesa para quedar en ambos casos igualmente iluminada, aplicando para ello leyes de la óptica y utilizando los medios que me proporcionaba la parte elevada de la Matemática. Llegué así a estudiar por completo el asunto y obtuve como consecuencia una curva interesante que presenté como memoria a la Academia de Ciencias de Madrid. La citada curva era de forma algo parecida al trébol y su clasificación fue la siguiente: cuártica de clase 12 y género 3, bitangente a la recta del infinito en los puntos cíclicos, con 24 puntos de inflexión y 28 tangentes dobles. Mis estudios sobre ella fueron favorablemente acogidos por varios geómetras extranjeros, quienes incitados por mí se apresuraron a buscar nuevas propiedades y aplicaciones a mi descubrimiento”.

Y entonando en ese mismo discurso un canto fervoroso a los encantos de la Matemática escribía: Matemática en el cerebro del sabio, en el corazón del poeta, en el cielo, en lo grande y en lo pequeño. ¡En todas partes Matemática! ¿Quién duda que esos encantos que presenta la Naturaleza en sus hermosos cambiantes de luz se reducen a vibraciones que recoge el prisma? ¿Qué esos bellísimos arabescos que trazaba la imaginación fogosa de los artistas del Oriente no eran en resumen más que cuestión de números? Gocemos artísticamente de la contemplación de lo bello, pero sepamos que se sintetizan en guarismos el colorido de la selva y el de los prados, los variados matices de los jardines, el suspiro luminoso de los astros, el azul violado del espacio, el simpático murmullo del arroyo, el majestuoso retumbar del trueno, el rayo de luz que choca en la frente del héroe, o el que destellan las pupilas del sabio...”.

Al suscribir y rubricar amorosamente en este acto esas ciertas y elocuentes frases de mi antepasado ilustre, las recojo emocionado como una preciada herencia que me hace estremecer de orgullo. Y proclamo como el más firme testimonio para mi discurso, esa pasión con la que compañeros míos de carrera, amaron a la matemática de sus viejos tiempos.

Y CON ÉSTO, señores Académicos, quisiera dar por terminado mi trabajo cuya excesiva extensión temo, con fundamento, que unida a mi torpeza en redactarlo os haya producido fatiga comprensible. Quisiera ahora recordaros que he acudido hoy a vuestro lado impulsado ante todo por el deber de dar efectividad a mi ingreso en esta docta Casa, en la que gracias a vuestra bondad he sido tan inmerecidamente acogido. Mas quisiera confesaros, además, que he venido también a ella en esta tarde, impulsado por

el vehemente deseo de romper una lanza, por gratitud y por justicia, en honor de la cultura de nuestro ejército. Para trabajar por la mayor honra de esa oficialidad suya, laboriosa y modesta, cuya más alta misión es dar su vida en plena y alegre entrega por la Patria, si el sacrificio fuera en una hora necesario. Pero no olvidemos que es honroso deber también suyo, el de hacerse digna por su aplicación y su inteligencia, debidamente cultivadas, de la tradición que heredó de sus mayores y del más alto prestigio que le demanda e impone su uniforme. Quiera Dios que el ejemplo y el peso de esos tres siglos de sus pasados afanes matemáticos, de los que acabo de hablar, unido a aquellos otros impulsos morales a los que tan acertadamente se refería JOMINI, influyan poderosamente en los estímulos de su porvenir y su grandeza. Puesto que de esas grandes virtudes y de su acierto en ejercerlas puede depender un día la gloria de esta España a la que todos, vosotros y ellos, amáis con la misma ilusión, servís con idéntica fe, reverenciáis con exacto respeto y a la que todos unidos consagramos, cada uno desde su propio campo, un igual cariño a lo largo de la vida entera.

HE DICHO.

DISCURSO DE CONTESTACION AL ANTERIOR,

leído por el Académico

ILMO. SR. DON JOSÉ ESTEVAN CIRIQUIAN

Catedrático. Ingeniero Militar.

Diplomado de estado Mayor

Excmos., Ilmos. Señores; Señoras y Señores:

EL GENERAL AMADO, a quien hoy habéis oído disertar sobre “Tres siglos de influencia del Ejército en el progreso y divulgación de las matemáticas en España”, es sobradamente conocido en Zaragoza para que intente hacer una semblanza de su recia personalidad, que ha aunado las armas y las ciencias, pues si en el ejército ha obtenido mandos importantes, llegando al grado de Teniente General, en las ciencias no podemos dejar de señalar que terminó brillantemente la carrera de Ciencias Exactas en nuestra Universidad, habiendo sido profesor de ellas durante varios cursos, en los que dictó sus lecciones de cálculo infinitesimal, geometrías analítica, de la posición y descriptiva, siendo muchos sus alumnos que han alcanzado puestos elevados en la milicia u obtenido Cátedras en Centros de Enseñanza del Estado.

Su vocación dual en los sentidos indicados se manifestó hace muchos años y la pondré de manifiesto con un rasgo suyo conocido de pocos. Hace años no eran tan corrientes los viajes de estudio al extranjero por parte del profesorado oficial ni por la del ejército, y lo mismo la Junta de Ampliación de Estudios que el Estado Mayor Central disponían de pocos fondos para bolsas de viaje y los administraban con gran parsimonia.

El General AMADO, entonces Comandante, sin pedir nada a nadie reservó todo lo que obtuvo por sus clases de Geometría de la Posición durante dos cursos académicos, para con ello ir a pasar un verano a un campamento alemán conviviendo con sus tropas, perfeccionando el idioma que ya conocía y estudiando la moderna táctica germana. Su trabajo en clases de matemática superior le sirvió así para mejorar su formación militar.

Tampoco quiero olvidar la puesta en marcha del Instituto Amado, en el que se enseñaban ciencias y letras, principalmente matemáticas a su cargo y a cuyo profesorado pertenecieron personas tan prestigiosas como el Dr. CABRERA, actual Rector Magnífico de nuestra Universidad; D. Ramón SERRANO SUÑER, Abogado del Estado que ha sido Ministro de la Gobernación y de Asuntos Exteriores; D. José María ESCRIVÁ, fundador del Opus

Dei; el Dr. PINEDA, tan recordado siempre en esta Universidad, en la que sobresalió extraordinariamente, y los también Dres. MONEVA y MARTÍN SAURAS, académico este último muy querido en nuestra casa, y muchos otros más que contribuyeron a difundir la cultura en nuestra ciudad. En ella fundó también la revista "Alfa-Beta", órgano escrito del Instituto. La República, en 1931, al cerrar las Academias Militares y destinar al Sr. AMADO fuera de Zaragoza, acabó con este centro al que siempre recordaremos con cariño los que trabajamos en él, allá por los alrededores del año 30.

No quiero dejar de citar la labor del General AMADO al frente de la Academia General Militar, de la que fue director, antes y después de su marcha a la División Azul. En ella, con la inteligente y eficaz colaboración de un Jefe de Estudios excepcional, D. Mariano ALONSO, actual Capitán General de Aragón, mejoró el nivel cultural, físico, moral y patriótico de sus cadetes, a la vez que intensificaba su relaciones con la Universidad, a la que perteneció varios años, formando una hermandad entre universitarios y cadetes por medio de reuniones, conferencias y fiestas en común que elevaron el prestigio de ambos centros. Y hermanando así las ciencias y las armas, creó un clima de comprensión y amistad que hizo tanto bien a los unos como a los otros.

A su ascenso a General de División, y tras un pequeño paréntesis, fue destinado a Pamplona donde desempeñó el Gobierno Militar de la Plaza y provincia de Navarra y el mando de la División allí existente.

Pero su espíritu de trabajo le impidió descansar cuando por imperativos de la ley pasó a situación de reserva y después de dos años de consejero en el Tribunal Supremo de Guerra y Marina vino a Zaragoza, poniéndose en relación con el Dr. GARCÍA ARIAS, director de la Cátedra Palafox, para dar unos cursillos en ella sobre los Sitios de Zaragoza, los que siguieron militares y universitarios con gran atención y aprovechamiento. Ha continuado su actividad y el año pasado habló en la Diputación sobre ALONSO XII y actualmente está preparando una obra sobre la vida y muerte gloriosa del Teniente Coronel VALENZUELA, Jefe de la Legión.

Al mismo tiempo continuó investigando sobre las guerras carlistas y sobre el Marqués del DUERO, pues su espíritu infatigable no le permite detenerse ni descansar y este es el General AMADO a quien hemos escuchado esta tarde.

Su discurso ha versado sobre una de sus preocupaciones, que es la contribución que ha prestado el Ejército a las Matemáticas en España. Al cumplir el grato deber que me corresponde de contestarle en nombre de la Academia, quiero hacer algunos comentarios sobre lo que él tan magistralmente nos ha dicho al estudiar el panorama español y más concretamente militar, referente a la matemática en los siglos XVII, XVIII y XIX.

Claramente nos ha mostrado la no aparición de ningún matemático de altura mundial en la investigación. Ni en el Ejército ni fuera de él en esas épocas ningún nombre que pueda parangonarse con los de DESCARTES, NEWTON, LEIBNIZ, PONCELET o MONGE. ¿Cuál ha sido la causa? ¿Por qué no hubo matemáticos en España durante esos siglos?

No creo exista una causa racial que haya impedido el que los hubiera,

ni un desinterés en los elementos directivos de la sociedad para formarlos; más bien parece que hubo un desconocimiento del proceso investigador, una falta de inquietud por ampliar las fronteras de la matemática o una carencia vocacional de interés por estos problemas abstractos de la ciencia pura.

Y tanto es así que si seguimos el proceso de la enseñanza de la matemática en aquellos tiempos, vemos que nace por la necesidad de conocimientos para el estudio de la artillería y la fortificación principalmente. Y así la Academia de Matemáticos de Madrid del siglo xvii la dirige un Artillero, FERRUFINO y busca la formación de ingenieros y artilleros, aunque estuviera mal planteada en el reclutamiento de su personal y aunque su economía hiciera que fracasase y acabara por desaparecer.

En el siglo xviii la Academia de Bruselas reformada en 1675 y dirigida por Sebastián FERNÁNDEZ DE MEDRANO, publica sus obras de texto *El Arquitecto perfecto en el arte militar*, dividida en 5 libros de los que el quinto trataba de Geometría, Trigonometría y Cálculos. Esta obra fue traducida y sirvió de texto y norma a muchas naciones para sus enseñanzas. Procedente de ella, el Ingeniero belga Próspero Jorge VERBOOM, al servicio de España, fue nombrado en 13 de enero de 1710 Ingeniero General y encargado de organizar el Cuerpo enviando al Marqués de BEDMAR un proyecto de Academia análogo al de Bruselas el cual por vicisitudes de la guerra no se llegó a poner en práctica hasta 1720 en que se estableció en Barcelona, saliendo de esa Academia los ingenieros que acompañaron a las tropas españolas en las campañas de ese siglo.

Durante el xviii los cuerpos de Artillería e Ingenieros mantienen enhiesta la bandera del saber y propagan y divulgan el estudio de las matemáticas por toda España, adquiriendo el monopolio que en siglos anteriores tuvieron los jesuitas.

Un ejemplo de ello lo tenemos en Zaragoza en donde la Sociedad Económica Aragonesa fundó en 1779 la Escuela de Matemáticas. Para que pudieran comenzarse por sus bases los estudios científicos, se solicitó la colaboración de militares a fin de formar ingenieros. El Coronel de dicho cuerpo D. Jaime CONDE, se hizo cargo de la dirección. En 1782 edita la sociedad sus *Rudimentos de Algebra y su Dinámica*, ambos muy elementales como correspondía a quienes habían de iniciar el estudio de las Matemáticas. En 1783 fallece el Coronel CONDE y le sucede el Teniente Coronel también de Ingenieros, D. Luis RANCAÑO DE CANCIO que publica en 1788 su obra *Ejercicios de Matemáticas Pura y Aplicada*, texto que sigue a BAILS y que viene a ser una especie de programa a desarrollar en cuatro cursos de 7 meses cada uno, en los que se estudiará la Aritmética, Algebra elemental, Geometría, Trigonometría rectilínea. Teoría de curvas algebraicas y Cálculos diferencial e integral. En su discurso preliminar sobre historia de la matemática cita trabajos de D'ALEMBERT y EULER, contemporáneos suyos, lo que demuestra que aunque su obra fuese elemental el autor tenía conocimiento del estado de la matemática en el mundo por aquellos años.

El siglo xix trae en sus comienzos el auge de Artilleros e Ingenieros, que en Segovia los unos y en Alcalá primero y en Guadalajara después los otros,

van formando promociones de trabajadores infatigables que trasplantan a España toda la Ciencia europea útil para sus fines. Así en Artillería MATA primero y LALLAVE, después OLLERO y TORRES, ya en este siglo, ponen a España al día en cuestiones de Balística que es la ciencia que aplica las matemáticas al tiro; el General OLLERO con su Cálculo de Probabilidades y el Cálculo infinitesimal escrito en colaboración con PÉREZ GRIÑÓN educan matemáticamente a los futuros Artilleros.

La Academia de Ingenieros también aporta su grano de arena. Su especialidad que es formar expertos en Fortificación ha de basar sus estudios en la Geometría y la resolución de sus problemas en la Descriptiva. De todos es sabido que esta rama la sistematizó, ordenó y completó, utilizando el sistema diédrico el Ingeniero Militar francés Gaspar MONGE. Desde 1768 soñaba él con publicar la obra que debía darle tanto renombre, pero las autoridades le prohibieron propagar sus métodos porque decían que no había que ayudar a los extranjeros a ser más hábiles que ellos mismos en el arte de las construcciones. MONGE supo superar esta demora y trató por medio del análisis, las construcciones geométricas que no pudo divulgar propiamente hasta años después. Pues bien, la Academia de Ingenieros española, en 1803, incluyó en la clase de dibujo el estudio de la Geometría descriptiva y en 1815 la ordenó como nueva asignatura lo cual indica el interés de sus profesores por estar al día en todos los estudios necesarios para el ejercicio de sus actividades. El Algebra, la Geometría Analítica y los Cálculos diferencial e integral, los explicó en aquella Academia el que llegó a ser Brigadier de ingenieros D. Fernando GARCÍA SAMPEDRO, que fue un notable matemático; aún conservo el recuerdo de que en la Academia de Ingenieros de Guadalajara se veía en la sala de Dibujo una pizarra con marco dorado y una inscripción que decía que en ella explicó GARCÍA SAMPEDRO el Cálculo sublime, que era como entonces se llamaba al Cálculo infinitesimal. El 10 de febrero de 1924, ardió el edificio de la Academia e ignoro la suerte de aquella pizarra.

Más adelante BELON, TORNER, VIDAL y RUA, TORO, PEDRAZA, ORTEGA y tantos otros, escribieron libros de matemáticas en los que se formaron nuestros Ingenieros Militares, los que tantas obras han ejecutado y tanta gloria han dado a España.

Todo lo que tenía en aquellos tiempos que estamos estudiando un matiz matemático, fue cultivado por el Ejército o por la Marina. Recordemos que en 1735 Jorge JUAN, marino ilustre que fue creador del observatorio de Cádiz y D. Antonio DE ULLOA, cooperaron con el astrónomo francés BOUGEUR. LA CONDOMINE y GODÍN a la célebre medida del arco de meridiano del Perú, en viaje organizado por la Academia de Ciencias de París para la determinación de la forma de la tierra. A esta medida acompañaban otras en Finlandia y al solicitar permiso de Felipe V por ser la medida en territorios de la Corona de España, se dispuso fuesen estos dos marinos, al primero de los cuales llamaban ya en sus tiempos jóvenes sus compañeros guardia marinas, el "Euclides" de la promoción, por sus conocimientos matemáticos.

El 26 de junio de 1782 mandó el Conde de LACY, que el Ingeniero ordinario D. Agustín BUENO de la Academia de Barcelona y el de igual clase D. Manuel LLOVET asistiesen a las operaciones geodésicas de los académicos franceses que tenían encargo de medir un arco de meridiano.

Pero quien hace culminar la geodesia española hasta una altura sin par en el mundo es el General de Ingenieros Don Carlos IBÁÑEZ e IBÁÑEZ DE IBERO, nacido en Barcelona en 1825. Con notable inteligencia construyó un aparato para medir la base de Madrideojos obteniendo un error probable de $1/5.800.000$ de la longitud medida en vez de $1/2.000.000$ obtenido hasta entonces por los más renombradas mediciones en el extranjero.

Llamado después a Egipto y Suiza para efectuar trabajos geodésicos con el aparato perfeccionado de su invención que se llamó oficialmente *regla Ibáñez* presidió durante muchos años la Asociación Internacional para la medida de la tierra.

En España creó el Instituto Geográfico y Estadístico, modelo en el que se inspiraron muchos países para hacerlos análogos. En 1879 colabora con el general PERRIER para dirigir la triangulación que une Argelia con España. Por el éxito que le acompañó en esta misión recibió el título de Marqués de MULHACÉN.

En 1872 fue elegido por unanimidad Presidente de la Comisión Internacional del metro y de la de pesas y medidas, cargo que desempeñó hasta su muerte en Niza en 1891.

Para recordar lo que fue la figura gigantesca del General IBÁÑEZ basta añadir que en la Sorbona se conmemoró en 1925 el centenario de su nacimiento con una sesión solemne presidida por el Ilustre Matemático y Rector de la misma Mr. PAÚL APELL.

Geodestas de primera fila en el siglo XIX fueron también D. Frutos SAAVEDRA, artillero como BALANZAT, y los coroneles de ingenieros D. Joaquín BARRAQUER y D. Eduardo MIER MIURA.

En estos trazos deshilvanados vemos cómo el Ejército ha contribuido al desarrollo de las aplicaciones de la matemática y a la divulgación de las mismas en lo que lo necesitaba.

Y aunque el Ejército haya quedado fuera de la parte creadora de la Matemática pura nada tiene que extrañarnos, pues ya el insigne MENÉNDEZ y PELAYO dijo del español "En este país de idealistas, de místicos, de caballeros andantes lo que ha florecido siempre con más pujanza no es la ciencia pura, sino sus aplicaciones prácticas, y en cierto modo utilitarias. Lo que más ha faltado a nuestra ciencia en los tiempos modernos es el desinterés científico".

¿Cambiará este panorama en España? ¿Llegaremos a tener una ciencia propia? El siglo actual parece tener otro signo desde que las Facultades de Ciencias, sobre todo las de Matemáticas, se van poblando de jóvenes investigadores que participan en todos los Congresos Científicos y aportan a ellos los frutos de su inteligencia y de su trabajo. Alguna muestra tenemos entre nosotros en este momento y varios trabajos de investigación matemática se van publicando en los números de la Revista de nuestra Academia.

No hace muchos días recibía la Academia al Sr. GUTIÉRREZ LOSA como miembro numerario de la misma. En su discurso nos habló de "Las reservas de nuestro planeta en materias primas y energía", orientando su estudio al futuro de la humanidad si acabaran por agotarse esas fuentes de energía y despertando en nosotros la preocupación por el día de mañana y el

esfuerzo que tienen que realizar la Ciencia y la Técnica para no llegar a una situación tal que la población del Globo se encuentre en un cierto momento con que sus antecesores han consumido las reservas almacenadas en la Tierra.

Hoy recibimos al General AMADO que mira al pasado, estudiando la contribución que corresponde al Ejército en el progreso y en la divulgación de las matemáticas. Su trabajo histórico de gran valor supone una mirada al pasado, a lo que hicieron los que nos precedieron para traer y conservar los conocimientos matemáticos de otros países. Es así una ojeada al pasado, que complementa la anterior, lo que nos indica que la Academia de Ciencias de Zaragoza no es indiferente a nada y que el pasado y el futuro le interesan igualmente. A los dos dedica, pues, su actividad, pero no por ello olvida el presente y así la tenemos ocupándose de conmemorar el Cincuentenario del I Congreso Nacional de Riegos en cuyas realizaciones tuvo intensa participación y cuyas consecuencias y nuevas actividades trata de impulsar.

Y ésto es la Academia: pasado, presente y futuro de la Humanidad, de España y de Aragón.

HE DICHO.

INTERPRETACION MATEMATICA DE LOS FENOMENOS BIOLOGICOS

DISCURSO DE INGRESO

leído por el Académico electo

ILMO. SR. D. RAFAEL RODRÍGUEZ VIDAL

en el acto de su recepción solemne
celebrado el día 26 de abril

*Excelentísimos e Ilustrísimos Señores,
Señores Académicos,
Señoras y señores:*

Al iniciar mi intervención en este acto, que desde luego considero culminante entre los que puedan honrar mi sencilla vida profesional, con dificultad encuentro, para explicarles mis sentimientos, palabras que acompañen a la de Gratitud; porque la gratitud ocupa ahora tanta parte de mi ánimo, que puedo decir que ella y el respeto lo llenan por completo. No es la modestia quien me descubre que debo sólo a la cordial amistad de ustedes mi presencia en esta Academia; no es la modestia, pues no concibo cosa de la que pudiera sentirme más orgulloso que de esa amistad. Y como un intento de aliviar mi abrumadora sensación de deudor, permítanme proclamar mi firme propósito de colaborar en cuanto mis fuerzas me permitan en las tareas de la Academia, cuya renovada actividad augura un porvenir digno de su historia. ¡“Academia de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales de Zaragoza”: título cuyas palabras todas, una por una, despiertan una resonancia de respeto y de cariño en mi mente y en mi corazón!... Y con más intensidad que todas esta última de ZARAGOZA, clavada en lo más entrañable de mi ser desde el mismo momento de conocerla. Todo esto os debo a vosotros; y proclamarlo así me honra, y me alienta a proseguir hasta lo poco que yo alcance.

Un nuevo motivo de satisfacción, y muy importante, me lo brinda el cumplimiento del precepto consuetudinario, que me trae la oportunidad de pronunciar un elogio público de mi ilustre antecesor en el sillón académico. Satisfacción previa para mí, no porque yo hubiese tenido el honor de conocer personalmente al que fue relevante profesor D. GONZALO GONZÁLEZ-SALAZAR Y BODENS, sino por tratarse del padre de un amigo entrañable y colega en la Universidad y la Academia, títulos suficientes, en principio,

para que yo iniciase con un impulso cordial la evocación de su figura. Pero es que luego, además, al documentarme sobre las actividades de mi citado antecesor, he podido ver en él un ejemplo de hombre constante y valiosamente eficaz; eficaz en la enseñanza, que fue su predilecta dedicación, y eficaz en el desempeño de notorias actividades cívicas a las que por su destacada personalidad fue llamado, y que él supo orientar siempre al bien de su patria y de esta ciudad, Zaragoza, de la que fue Alcalde en 1925.

Nació el recordado profesor en San Juan de Puerto Rico, el año 1863 y se trasladó a la península a los quince años para cursar estudios de Profesor Mercantil, cuyo título obtuvo con la calificación de Sobresaliente. Pero su facilidad para el estudio le llevó a prolongar sin sacrificio su etapa de estudiante, y con una preparación de sólo dos años consiguió ingresar en la Escuela de Ingenieros de Caminos; vencedor de esta primera dificultad estudiaba ya el segundo año de Ingeniería, cuando fueron reformados los estudios de Comercio. Esto provoca en el consciente estudiante una etapa de meditación en la que decide orientar su actividad hacia su vocación verdadera: la Cátedra. Deja, pues, la Escuela de Ingenieros y obtiene por oposición, con el número uno, la Cátedra de Aritmética, Algebra y Cálculo Comercial en la Escuela de Comercio de Zaragoza, misión que desempeña definitivamente, hasta su llorada muerte en 1932. Fueron casi 45 años de cátedra y varios de ellos como Director de la Escuela, en los que formó a más de una generación de futuros profesores y técnicos.

* * *

Cúmpleme ahora desarrollar ante ustedes una lección reglamentaria, y renunciando de antemano a la esperanza de encontrar tema en que pudiera enseñarles nada nuevo, me he decidido a poner en orden algunas ideas que juzgo de interés común, y sobre las que espero aprender mucho entre ustedes, cuando tenga la suerte de poder escuchar a mis oyentes de hoy. Ideas que pueden agruparse bajo el título, un poco, tal vez, demasiado prometedor, de

INTERPRETACION MATEMATICA DE LOS FENOMENOS BIOLOGICOS.

El intercambio de ideas entre los cultivadores de la Biología y de la Matemática es relativamente reciente, pero cada vez más intenso. No es ninguna novedad esta afirmación para los que aquí me oyen, pero en ambientes menos científicos no son escasas las personas que desconocen totalmente esta circunstancia.

En el título de nuestra Academia se habla explícitamente de Ciencias Exactas. Físico-Químicas y Naturales, en este orden. La distancia entre las ciencias en este enunciado, es todavía hoy correcta si quiere sugerir una intensidad en el mutuo intercambio de conocimientos. Pero se equivocará quien crea que denota una separación entre los extremos (Matemáticas y Naturales) para quienes la central Físico-Química sea una barrera o telón.

Sin embargo es frecuente creerlo así, es decir, creer que biólogos y matemáticos trabajan en mundos desde los que no tienen nada que decirse los unos a los otros.

Yo quiero mostrar que esta comunicación existe *y en los dos sentidos*. Porque en la utilización de recursos matemáticos por la biología la cosa debiera ser de palmaria evidencia. Pero hasta esto parecen ignorar algunos; empezando por el Diccionario de la R. A. de la Lengua Española, donde en la papeleta que define a las Matemáticas (Ciencia que trata de la cantidad, dice) se añade: "MATEMÁTICAS APLICADAS. — Estudio de la cantidad considerada en relación con ciertos fenómenos físicos".

Hubo, no hace mucho, un tiempo en que los estudiantes de Medicina tenían un primer curso de Ciencias, y en él la asignatura de Matemáticas, que tuve el gusto de desempeñar en esta Universidad. Esto me dio ocasión de comprobar el enorme número de personas (no médicos, generalmente) que justificando "a priori" el escaso rendimiento escolar de algunos alumnos, juzgaban oportuna una especial benevolencia para calificar una asignatura que, en resumen, "no iba a servirles para nada". Era entonces curioso recordar, que a principios del siglo XVIII las publicaciones de NEWTON habían influido de tal modo en la conciencia científica, y en particular la Medicina, que RICHARD MEAD, uno de los médicos más notables de ese tiempo, escribía en la introducción de su "A Mechanical account of poisons" [1]:

"Mi intención al pensar en estas cuestiones era probar hasta dónde me sería posible llevar las consideraciones mecánicas para explicar aquellos cambios sorprendentes que los venenos producen en el cuerpo animal... Es por demás evidente que todos los otros métodos de perfeccionar la Medicina se han mostrado ineficaces, puesto que ha estado detenida en el mismo punto en estos últimos tres o cuatro mil años; y puesto que desde que los matemáticos han emprendido sus estudios últimamente, los hombres han comenzado a hablar de modo comprensible e inteligible, incluso acerca de materias abstrusas, es de esperar que en breve, si aquellos que están destinados a esta profesión (médica) son iniciados pronto (mientras sus mentes y cuerpos son capaces de trabajo afanoso) en el conocimiento de los números y de la Geometría, la erudición matemática pase a ser la señal que distinga a un Médico de un curandero; y que el que carezca de este necesario requisito, resulte tan ridículo como el que no posea griego o latín".

Como es natural no voy a ocupar ni un solo párrafo de esta lección en sostener que la técnica matemática sea un instrumento necesario para la Biología actual. Pues, primero, a todo matemático, por modesto que sea, le es desagradable hablar del valor "utilitario" de la Matemática*. Además, segundo, porque la tesis sería trivial aquí, donde todos hemos manejado libros de matemáticas para biólogos, concebidos no como monografías de investigación, sino como simples textos [2]; y cuando, si a monografías se atiende, basta recordar que los "EXPOSÉS DE BIOMÉTRIE ET DE STATISTIQUE

* Siguiendo en esto el ejemplo de EUCLIDES, de quien cuenta la leyenda que cuando un alumno se atrevió a preguntarle para qué servían aquellos teoremas, expulsó al discípulo de su escuela, regalándole antes algunas monedas 'para que no dijese que había salido sin ningún provecho de las lecciones de Euclides'.

BIOLOGIQUE", constituyen toda una sección de la colección de las "ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES", de Hermann, en las que el aparato matemático es tan copioso como puede colegirse de lo que luego diremos ([3] a [7]).

Pero si le quitamos a la palabra utilitario el sentido pragmático, y un poco peyorativo, que corrientemente se le da, y tomamos ese concepto en un sentido científico, tal vez sí será oportuno dedicar unas palabras a exponer qué razones hacen de la Matemática un lenguaje apto para describir, y tal vez explicar, el mundo de la Biología.

En todo caso, la tesis que interesa establecer es la del verdadero intercambio de ideas entre estas dos ciencias. No podría, claro es, hablarse de intercambio, si una se limitase a utilizar los recursos de la otra. Lo importante es que el comercio de ideas circule en los dos sentidos, para que pueda decirse que dos ciencias están verdaderamente relacionadas.

La Geometría y el Análisis Matemático ofrecieron el primer gran ejemplo de esto, en el siglo XVII, con ese mutuo trasplante de problemas y métodos que seguramente contribuyó de modo decisivo a que las Matemáticas hayan pasado a ser hoy, en singular, la Matemática (singular que todavía a MENÉNDEZ Y PELAYO le parecía una insufrible pedantería). El segundo ejemplo lo ofrece la Física, cuyo proceso de matematización es típico, aunque no debe ser recordado aquí. Con menos intensidad, pero con etapas homólogas, veremos repetirse ese proceso para la Biología. No hace más de un siglo que los naturalistas comenzaron a utilizar sistemáticamente los métodos matemáticos (en la biométrica, principalmente); poco después, los problemas planteados por la biología interesaron a los matemáticos, incitándoles a crear técnicas adecuadas para ellos (de lo que vino a originarse la llamada biomatemática); siguió a esto la etapa, de interés también filosófico, en que la interpretación cualitativa de los fenómenos vitales ha podido ser tema común de trabajo; finalmente, las cuestiones agrupadas en los nombres de cibernética y de biónica, que exigen la colaboración en equipos de científicos de todas las especialidades. Estas son, aproximadamente, las etapas que vamos a considerar en lo que sigue, aunque algunas con suma rapidez, que la extensión normal de un discurso justifica.

CONTAR Y MEDIR

El capítulo de la Matemática con el que esta inició su intervención en las ciencias biológicas ha sido, creemos, el que hay llamamos Probabilidades y Estadística (o, mejor, Estadística Matemática).

Según esto, la definición escolar de la Matemática como "ciencia que enseña a contar y a medir", resultará suficiente para describir la primera etapa de su utilización por los naturalistas, siempre que a las operaciones de "contar" y "medir" se dé su justo significado, mucho más amplio que el pueril.

Así, en efecto, contar es la operación esencial de las matemáticas requerida por la genética mendeliana. El instrumento adecuado a los problemas de herencia según las leyes de MENDEL es, precisamente, el Álgebra combinatoria, de la que el Cálculo de probabilidades es un capítulo.

Del mismo modo, medir es la operación fundamental en la biométrica. Esta ciencia, iniciada por GALTON y culminada por PEARSON y su escuela [8], tiene como instrumento matemático la Estadística Matemática. No se trata sólo, naturalmente de medir individuos, sino también tendencias y fluctuaciones, ligadas a un concepto de continuidad.

Contar y medir, en fin, en el sentido más amplio, son las operaciones que continuamente se requieren en el control de las experiencias biológicas, como, por ejemplo, en los campos de experimentación agrícola, de tan alto interés económico.

Por interesantes que sean estas cuestiones, que evidentemente requieren matemáticas de tipo bastante superior [9], aquí nos limitamos a esta mención, por tratarse de una cuestión no nueva, perfectamente sistematizada en textos, de la que nuestra Revista de la Academia se ha ocupado otras veces, y yo mismo he hablado hace poco ante muchos de mis actuales oyentes [10].

Ahora bien, los seres vivos no sólo *están*, no son sólo objetos pasivos de conteo y medida. Los seres vivos también *actúan*. Y para explicar matemáticamente un mundo donde hay acción necesitamos las funciones (la función es el verbo del lenguaje matemático) y las ecuaciones funcionales. Y aquí es oportuno precisar un poco los conceptos de explicación y los de lenguaje, cuyo valor no es para los científicos tan absoluto como la generalidad de la gente parece creer¹.

EL LENGUAJE MATEMATICO

El universo real, cuya existencia admitimos desde luego, está compuesto de entes, de cosas; es, por ende, un conjunto, pero más precisamente es un relativo, puesto que entre estas cosas hay relaciones. Sin rozar la filosofía, los hombres de ciencia parecen de perfecto acuerdo en esto: "La esencia de las cosas nos será siempre ignorada; no podemos conocer sino las relaciones entre estas cosas..." (La expresión es de un biólogo, CL. BERNARD [11], pero podríamos encontrarlas casi idénticas en POINCARÉ, PLANK

1 No puede negarse que de este equívoco (el de creer que los científicos dan valor absoluto a sus esquemas e interpretaciones) es culpable en buena parte el tono dogmático impropio en que, unas veces por necesidad y otras por vicio, deben llegar al público las lecciones de divulgación. Así, por ejemplo, puede verse que en un aula de divulgación científica en que se aborde el transformismo, se comience: "La teoría de la evolución ha dejado de ser una hipótesis de trabajo, y debe tomarse como un resultado seguro". Y, por si no fuera bastante la cantidad de problemas y puntos imprecisos que tal afirmación deja marginados, se muestran a los espectadores unos expresivos diagramas en los que unas líneas de corriente evolutiva nos llevan de una ameba a un mamífero, pasando por los intermedios escalones. Y aunque no desconocemos del todo la cantidad de ciencia y estudio que se han empleado en elaborar tales láminas, con todo, no podía por menos de sorprendernos el aire de seguridad con que eran mostradas, no menor que si el conferenciante mostrase un álbum de familia con las fotografías de su nieto, desde recién nacido, hasta su servicio militar.

El instinto de la relatividad y provisionalidad de cualquier teoría científica es esencial para el progreso de la misma ciencia.

y otros). Ocurre a veces que los matemáticos aciertan a crear, con los entes de su ciencia, otro pequeño relativo, que es isomorfo a una parte de este universo real. Y como la palabra "isomorfo", aunque perfectamente adecuada, puede parecer algo especializada, digamos que está aquí para señalar este hecho: cada ente del universo matemático (un número, una variable, una matriz...), se corresponde con un ente del universo físico, y, además, las relaciones entre los elementos de uno se corresponden con las relaciones entre los elementos de otro. Una vez establecida esta correspondencia, siguiendo los desarrollos de los fenómenos en uno de los universos, se pueden traducir los que ocurren en el otro. Así, de unas ecuaciones que estableció NEWTON, pueden deducirse los movimientos del sistema planetario.

He aquí, ahora, la grandeza y la servidumbre de este isomorfismo: De una parte puede suceder que, sobre el papel, los cálculos hagan aparecer una cosa o una relación entre las cosas que representan, y que ésta no se hubiese observado nunca en la realidad; sin embargo, investigando en el sentido que los cálculos han señalado, quizás llegue a descubrirse. Así, se conocen hoy multitud de entes físicos y de fenómenos físicos que se descubrieron antes en el cálculo que en el laboratorio.

Mas por otra parte, puede ocurrir que de pronto la realidad presente un fenómeno nuevo, que es contradictorio con el isomorfismo establecido. Entonces, el diccionario para traducir la realidad en fórmulas queda inutilizado. La teoría matemática de esa realidad debe cambiarse. Las sucesivas teorías de la luz, ofrecen el ejemplo más palpable de esta circunstancia [12].

Desde luego, este isomorfismo, es decir, esta matematización de la realidad, se ha logrado más que en ninguna otra ciencia en la Física actual. Pero el físico sabe bien que sus modelos matemáticos son un esquema provisional. En este sentido es modesto, y no merecedor del tono de reproche con que algunos hombres de letras le interpelan. Mas como la interpelación está hecha de muy bella manera, y aclara mejor la circunstancia que acabo de señalar, reproduciré aquí unas páginas que PAPINI dirige a los científicos [13].

... os habéis contentado con presentaros a las masas como compiladores de inventarios exactos y de recetas eficaces, como arquitectos de fórmulas y de hipótesis, como apresadores de las fuerzas naturales; algo intermedio entre cicerones diplomados del universo y vicenúmenes del planeta.

Pero el conocimiento que ofrecéis con tan arrogante humildad ¿es verdadero conocimiento de lo real? Esa potencia que habéis concedido a los hombres ¿es de verdad tan grande y benéfica como ellos, ingenuamente, creen? Junto a los pretensivos rivales de los magos no faltan entre vosotros, por fortuna, científicos de gran valor y de gran nombre, más humildes y por eso más profundos que los otros, que han juzgado con justicia la jactancia científica.

No desconozco la audaz belleza de vuestros edificios de conceptos, que elevan y purifican las mentes, aunque no las satisfagan ni mucho menos las sacien. Pero tenéis que confesar que vuestras teorías más famosas y felices no son sino hipótesis imaginadas para poner orden provisional en el cambiante y feroz embrollo de los hechos sensibles... Son convenciones inspiradas para comodidad de la memoria y de la práctica, sugeridas por el principio de mínimo esfuerzo, es decir, de la economía mental.

Todo el progreso de la ciencia consiste en inventar hipótesis cada vez más amplias, más claras, más aptas para suministrar útiles previsiones. Porque estas cambiantes teorías, fruto de la fantasía, son en realidad fórmulas prácticas, destinadas a compendiar series enteras de apariencias y, sobre todo, a poner entre las manos del hombre algunas fuerzas de la naturaleza.

Triunfáis cuando se trata de nombrar, contar, medir, describir, calcular y prever; pero andáis aun a tientas cuando se trata de explicar, patentizar y revelar el ser verdadero de las cosas. Cuando queréis ofrecer una explicación íntegra del todo, os alejáis, por caminos desviados, de la realidad concreta. El ideal supremo de los físicos es el de reducir todos los fenómenos a movimientos en el espacio, pero de esa manera no hacen sino crear otra realidad, un mundo abstracto construido por la mente humana y del que el hombre se siente más fácilmente dueño.

La última palabra de esta ciencia es la identidad final de todas las apariencias reducidas a movimientos mensurables, y, por tanto, a la destrucción de la realidad del universo, a la negación del mundo real, que sustituye arbitrariamente por un mundo nuevo, perfecto en sí, pero imaginario. No dais, ni podéis dar, el conocimiento verdadero del hombre, sino hipótesis fáciles, si es que prevalece en vosotros el sentido de lo útil, o fantasmagorías racionales, si predomina la pasión matemática...

En lugar del Creador, quieren poner estos entes oscuros e indefinibles que son la materia, el éter, la energía, la luz, pero los más ingeniosos de entre estos ingeniosos arquitectos del todo confiesan abiertamente que la esencia de esos conceptos de la física es más misteriosa e incognoscible que los dogmas de la Teología".

Ya he señalado antes cuál puede ser la causa que induce a hombres tan inteligentes a creer que los científicos piensan en esto de modo distinto. El estilo de expresión sí es, naturalmente, muy otro; y por ello me parece oportuno completar esta cita con un párrafo que sin duda será curioso comparar con la austera expresión de un científico que, como luego veremos, viene a desarrollar una idea bastante parecida:

En el diseño y en la marcha del universo puede reconocerse otra ley, la de la ascensión. Perenne ascensión de lo inerte a lo viviente, de lo viviente a lo espiritual, de lo espiritual a lo divino. Desde el árbol que hace ascender hacia el cielo y el sol las moléculas muertas que yacían en la oscuridad de la tierra y las transforma en hojas vivas y en flores esplendorosas, hasta el hombre, que, no contento con elevar columnas y torres, eleva su propia alma hasta la contemplación de la idea, el disfrute del éxtasis, la imitación de lo perfecto y de lo eterno; todo, en la inmensidad de lo real, desea la ascensión, anhela la subida, se tiende fatigosa pero invenciblemente hacia ese firmamento material o espiritual en que únicamente puede satisfacerse, porque en esa altura tuvo su origen y encuentra de nuevo su patria... Todos nosotros, desde el átomo al genio, no somos más que peregrinos y caminantes de regreso que buscan a tientas, en la oscuridad y en la luz, con pertinaz ansiedad, los peldaños de la escalera. Todo descendió de lo alto y todo anhela y aspira volver a lo alto. Retorno de la materia al espíritu, de la muerte a la vida, del pecado a la inocencia, del bruto al hombre, del hombre a Dios...

Ahora, vamos a ver cómo con el lenguaje de la Matemática se puede intentar una traducción conveniente de algunas cuestiones de interés para los biólogos.

DINAMICA BIOLOGICA

Se comprende ordinariamente con el nombre de Biomatemática el estudio de una serie de cuestiones, cuyo sumario aparece sistematizado en el libro ya clásico de A. J. ЛОТКА [14]. Y es curioso señalar, que el mismo libro que en sus actuales ediciones se titula "Mathematical Biology" fuese titulado en principio "Physical Biology" (1924). ¿Tal vez porque su actual título pareciese demasiado audaz hace cuarenta años? Esto no sería extraño si se piensa que hace poco más de cincuenta, en 1912, todavía se necesitaba cierto sentido profético para preguntarse, como VOLTERRA: "¿Llegará un día en que las matemáticas serán aplicables al mundo orgánico?". (*Leçons sur les fonctions de ligne*. Citado en [15]). Pero fue el mismo Volterra quien inició la Biomatemática, como luego vamos a decir, y esta ciencia trata hoy cuestiones tan diversas como las interpretaciones estadísticas (de la irreversibilidad vital, o de la evolución, por ejemplo); los problemas de equilibrio (que se presentan en temas de ecología (cfr. [16]), ciclos de los elementos, metabolismo, y otros); y, finalmente, los temas de información y reacción que han dado origen a las ideas de la Cibernética.

Ante la necesidad de elegir una de estas cuestiones, elegimos la del comportamiento dinámico de los sistemas biológicos, según las concepciones de VOLTERRA [17], porque históricamente es la primera y porque en ella se revelan muy clara y elegantemente las circunstancias de técnica científica que venimos señalando. Si bien el primer antecedente del estudio matemático de un movimiento de población puede encontrarse en la obra T. R. MALTHUS "Essay on Population" (1798) sus hipótesis de partida son tan simplistas que invalidan el valor de los resultados; prescindiendo, pues, de este ensayo antecedente, veamos el planteo actual de la cuestión.

Desde este punto, me permito utilizar largamente para este capítulo, la síntesis que de estas teorías elaboró magistralmente el Prof. Dr. ORTIZ ARACIL [15], de cuyos párrafos voy a entresacar los míos: Primero, porque en una síntesis no cabe buscar la originalidad después que se la ha encontrado perfectamente hecha. Segundo, y sobre todo, porque nada me alegra más que tener esta alta ocasión de manifestar de modo tan palmario mi filiación intelectual (también diré moral) en las lecciones de mi querido maestro de la Universidad barcelonesa. Como en este resumen suprimo, entre otras cosas, los cálculos y bibliografía, no debe juzgarse por él el valor cierto del citado trabajo [15].

El origen del problema se encuentra en las investigaciones de carácter estadístico realizadas por el biólogo D'ANCONA acerca de las variaciones de ciertas especies marítimas en el Adriático superior. Para abordar el análisis matemático de estos fenómenos, el prof. V. VOLTERRA elaboró su teoría matemática de la lucha por la vida. El instrumento de este estudio es, sobre todo cuando se toman en cuenta los fenómenos de herencia, las ecuaciones integrodiferenciales.

Debe advertirse que la palabra herencia no se toma aquí en el sentido mendeliano o genético, sino en aquel sentido por el que el comportamiento de un sistema depende de la historia del mismo: no sólo de su estado pre-

sente, sino de la forma en que haya llegado a él; tal como ocurre en Física con los fenómenos de histéresis magnética, y fatiga de vigas y columnas: teorías en las que también las ecuaciones integrodiferenciales tienen utilización adecuada.

El caso más sencillo corresponde al de una especie que se desarrolla aisladamente, lo que raramente ocurre en el mundo real.

El verdadero problema estriba en conocer las mutuas reacciones entre especies coexistentes en un mismo medio o campo de nutrición; o que presentan características parasitarias unas respecto de otras; y cuyo ejemplo más simple lo constituye el caso de dos especies animales E_1 y E_2 que se nutren en el mismo medio. Si la cantidad de alimento fuera inagotable, los números $N_1(t)$ y $N_2(t)$ de individuos de cada especie en un instante t , vendrán dados como soluciones de sencillas ecuaciones diferenciales de coeficientes constantes, teniéndose, como en el caso elemental de MALTHUS, que $N_1(t)$, $N_2(t)$ son funciones de tipo exponencial.

Sin embargo, la hipótesis de una cantidad ilimitada de medios de nutrición no es acorde con lo que generalmente se da en la naturaleza; ello conduce a modificar los coeficientes considerándoles no constantes en el tiempo, sino como funciones decrecientes de N_1 y N_2 , con lo cual, en lugar de las dos sencillas ecuaciones antedichas, hay que considerar un sistema diferencial de coeficientes variables, en el que interviene la función $F(N_1, N_2)$, que representa la cantidad de alimento devorado por ambas especies en la unidad de tiempo; función sometida a determinadas condiciones analíticas impuestas por la índole del problema y que en primera aproximación cabe suponer que sea de tipo lineal, es decir, $f(N_1, N_2) = a_1N_1 + a_2N_2$, con lo que el sistema diferencial se integra por cuadraturas, obteniéndose la conclusión de que al crecer el tiempo, una de las especies tiende a desaparecer, en tanto la otra tiende a un estado de equilibrio numérico.

En lugar de suponer que las dos especies E_1 , E_2 se nutren de un solo alimento, cabe considerar que una de ellas, E_1 , es parásita de la otra E_2 , la cual dispone teóricamente del alimento en cantidad ilimitada. En tal caso, se llega a un sistema diferencial que, por integración, conduce a una relación entre N_1 y N_2 , cuya representación gráfica constituye el denominado "ciclo de fluctuaciones", dando origen a tres leyes fundamentales: la de "periodicidad" de las fluctuaciones; la de conservación de los valores iniciales; y la que rige las perturbaciones de dichos valores medios cuando los individuos de cada especie experimentan una destrucción uniforme y proporcional a su respectivo número.

Aunque las consideraciones precedentes pueden generalizarse al caso de un número cualquiera de especies que se disputan un mismo medio nutritivo, designando por $N_r(t)$ el número de individuos de la especie E_r en el instante t , cuando se trata de varias especies entre las cuales figuran algunas parásitas de otras, el planteo de las ecuaciones que sirven de base al análisis de las fluctuaciones se alcanza directamente por un interesante procedimiento debido a VOLTERRA, conocido con el nombre de "método de los choques o coincidencias", análogo al que se utiliza en física molecular para el desarrollo de la teoría cinética de gases recurriendo al concepto de

probabilidad; de este modo, y admitidas determinadas hipótesis suplementarias, se obtiene un sistema diferencial del cual se deduce, que si todos los coeficientes incrementales son negativos, las especies tenderán a agotarse, mientras que si dichos coeficientes son positivos, el número de individuos de cada una de ellas crecerá indefinidamente con el tiempo. Además, en el caso de ser par el número de especies coexistentes, las condiciones del "estado estacionario" resultan, en general, compatibles: en tales condiciones se llega a la interesante conclusión de que el número de individuos de cada una de las especies permanece acotado entre dos límites positivos, pudiendo darse diversas circunstancias, a saber: que algunos de esos números tiendan a cero, es decir, que las respectivas especies presenten tendencia hacia el agotamiento, en tanto que otros manifiesten fluctuaciones (amortiguadas o no), pudiendo asimismo ocurrir que converjan asintóticamente "en media" hacia límites finitos y determinados no nulos. Si, por el contrario, el número de especies coexistentes fuese impar, la discusión de las soluciones del sistema diferencial anterior conduce a interesantes conclusiones de carácter teórico, entre ellas la imposibilidad, tanto de que las especies coexistan manteniéndose el respectivo número de cada una de ellas entre límites finitos, cuanto que alguna pueda multiplicarse indefinidamente. Por otra parte, si una sola de tales especies tendiese a desaparecer, el número total de las mismas llegaría a convertirse en par, con lo que la cuestión quedaría reducida al caso anteriormente citado.

Sin embargo, el crecimiento indefinido de algunas de las especies que conviven en un medio, constituye una consecuencia puramente teórica de la estructura de las ecuaciones que plantean el problema, y cuya validez, según acredita la experiencia, desaparece con el propio crecimiento del número de individuos, que motiva determinadas acciones, en cierto modo análogas a los frotamientos internos de un sistema material, cuyos efectos se traducen en un amortiguamiento de las fluctuaciones.

Si la presencia de cada individuo de la especie E_r se valora por un coeficiente o parámetro positivo, cuyo valor medio es λ_r , el "valor medio de la asociación" se define como $V = \sum_{r=1}^n \lambda_r N_r$. Las ecuaciones hacen ver, que la asociación biológica puede considerarse como resultante de otras dos: una V_1 debida a causas constantes o de carácter extrínseco, y otra V_2 procedente de las acciones mutuas entre los individuos que la constituyen. Especial interés teórico ofrecen aquellas asociaciones en las que esta V_2 permanece constante. Una asociación biológica en la que se da esta condición se denomina —por analogía a ciertos sistemas mecánicos— de tipo "conservativo", en oposición a las llamadas "disipativas" en las que con mayor o menor intensidad las acciones entre los individuos tiende a disminuir el valor medio total de la asociación en el transcurso del tiempo.

En los razonamientos anteriores se admite, que el estado de un sistema o asociación biológica constituido por dos o más especies, queda determinado sin más que conocer las condiciones iniciales, definidas analíticamente por los valores de las constantes que aparecen en la integración de los aludidos sistemas; mas esta hipótesis que va involucrada en el mismo método que sirve para el planteo del problema, no es rigurosamente válida, dado

que el incremento o disminución del número de individuos de las especies coexistentes es, frecuentemente, no única e "instantánea" consecuencia de la valoración infinitesimal de las condiciones del medio, sino de todo el "proceso" o "historia" por que atravesó el sistema considerado a partir del momento inicial, y de lo cual deriva el carácter "hereditario" que, en general, deberá atribuirse a las evoluciones de los sistemas biológicos análogamente a lo que acontece en los ya recordados fenómenos de histéresis que se presentan en electricidad y electromagnetismo. Así mismo, para poner un ejemplo de carácter biológico, es bastante intuitivo que el curso previsible de la cicatrización de una herida, no se deduce sólo por su observación instantánea, sino que generalmente es preciso conocer la historia de su evolución hasta el momento.

Esa mayor complejidad del problema exige para su planteo recursos analíticos más poderosos que las simples ecuaciones diferenciales (estas sólo traducen las variaciones infinitamente próximas de un fenómeno), a fin de reflejar en cada instante el proceso íntegro del sistema a partir de su estado inicial; recursos que, como ya se ha dicho, se encuentran precisamente en la teoría de las ecuaciones integrales e integrodiferenciales.

Un primer ejemplo, que permite hacer patente la necesidad de acudir al empleo de estos métodos analíticos, se presenta ya cuando se trata de estudiar la disminución que experimenta el número de gérmenes en determinados cultivos bacteriológicos a causa de la presencia de productos catabólicos originados por los propios gérmenes. Consideraciones en cierto modo análogas son aplicables a las asociaciones constituidas por dos o más especies biológicas: la existencia de soluciones finitas y determinadas en el sistema integro-diferencial correspondiente permite afirmar la posibilidad de determinar las fluctuaciones por que habrá que atravesar una asociación biológica en torno a su posición de equilibrio, cuando se conocen las que tienen lugar durante un intervalo igual al de la acción de los fenómenos hereditarios.

Desde el punto de vista analítico esta analogía entre los sistemas mecánicos y biológicos, que conduce a la clasificación de estos últimos en "conservativos" y "disipativos" anteriormente indicada, se puede hacer patente de modo inmediato en el caso de dos únicas especies coexistentes, considerando un sistema dinámico a un solo grado de libertad, idea para cuyo desarrollo analítico nos remitimos a [15] y a su bibliografía.

Consecuencia natural de la identificación de fórmulas entre los sistemas mecánicos y biológicos, es el planteo de la discusión de una de las cuestiones más debatidas de energética: la del alcance del segundo principio de termodinámica en las asociaciones biológicas y en los fenómenos vitales. Esta es la cuestión que vamos a abordar, desde un punto de vista diverso, en el capítulo siguiente.

VIDA Y ENTROPIA

La explicación que va a seguir requiere que recordemos algo absolutamente sabido de todos ustedes, esto es, el concepto de entropía. La entropía de un sistema físico proporciona una caracterización del grado de homoge-

nización del sistema, y, al mismo tiempo, de la probabilidad de su conservación. De modo, que al decir que la entropía aumenta va dicho que el sistema se ha hecho más homogéneo, y pasa así a una situación en que su estabilidad es más probable. Echando agua fría sobre agua caliente, la mezcla toma pronto una temperatura uniforme, su entropía ha aumentado. El segundo principio de la termodinámica, confirmando lo que se ha visto en todas las observaciones, postula que así, y no al contrario, se producen todos los fenómenos físicos. De modo que, por ejemplo, nunca ocurrirá que en el agua tibia del vaso se formen espontáneamente dos zonas, fría en el centro y caliente en torno, por ejemplo.

Ahora bien, los fenómenos vitales no ofrecen en apariencia esta característica. Así, nadie vio separarse el agua fría de la caliente después de mezcladas, pero todos sabemos de algo mucho más sorprendente, cuando en el interior de una cosa tan relativamente homogénea como es un huevo se produce un sistema tan absolutamente diferenciado como es un polluelo. Es verdad que las proteínas que constituyen el huevo (ovoalbúmina y ovoglobulina principalmente) no son sustancia inerte y estable, como el agua, sino que tienen un alto poder energético y por ello abandonadas a la intemperie se descomponen y se degradan; mientras que *su formación no es espontánea*, sino una etapa de cierto proceso vital indefinido. Cual sea la esencia del proceso vital queda inexplicado hasta hoy (tanto para el biólogo vitalista como para el mecanicista, diríamos en lenguaje del siglo pasado), como todavía es inexplicable la energía, tan bien medida y estudiada, de los rayos cósmicos. En todo caso, aunque éstos se explicasen, hay derecho a preguntarse si *todos* los fenómenos del universo obedecen al principio de entropía.

Los fenómenos que obedecen al principio de entropía o segundo principio de la termodinámica (que hasta ahora *es sólo un postulado*) se llaman entrópicos. En este isomorfismo que la ciencia crea entre el mundo real y el de las fórmulas, los fenómenos entrópicos son los únicos que en la mecánica clásica tienen interpretación. Los otros, que la física matemática clásica nunca había interpretado, los llamaremos provisionalmente fenómenos dietrópicos.

Una explicación matemática de los fenómenos dietrópicos es el objetivo pretendido en la teoría unitaria de FANTAPPIÉ, de la que vamos a decir unas palabras, tomadas de sus lecciones y escritos. No sin antes evocar, con personal devoción, al malogrado profesor de la Universidad de Roma, hombre insigne y modesto, al que durante su detenida estancia en España, hace ahora 20 años, tuve el honor de acompañar, para recoger y publicar sus lecciones de Matemática pura. En esta época elaboraba FONTAPPIÉ su "Teoría unitaria de la causalidad y finalidad de los fenómenos físicos y biológicos, fundada en la Mecánica Ondulatoria y Relativista" (título del artículo [18]), que estuvo perfeccionando en años sucesivos, hasta su prematura muerte (en 1956) [19]; perfeccionada luego por discípulos y colaboradores [20] y [22]. A quienes le conocimos será inolvidable el optimismo, el calor y la fe con que exponía su interpretación cosmológica; y podríamos decir FE en el sentido más elevado de la palabra; porque él era un sincero creyente, y aunque no fueron sus fórmulas las que le llevaron a Dios (pues Él sabe preparar el encuentro por caminos más bellos, también a los científi-

cos), con todo, no podría por menos de ver un consuelo providencial (decir Revelación sería demasiado) en el optimismo final a que su cosmología le llevaba; resultado valioso siempre, y más en aquellos años de guerra mundial y desesperada.

Efectivamente, el conocimiento del Universo que proporciona el principio de causalidad, que se basa en fenómenos entrópicos exclusivamente, lleva a la conclusión, admitida la validez general del segundo principio de la termodinámica, de que el Universo marcha a una nivelación general de todas las temperaturas y todas las magnitudes, es decir a la extinción y muerte de todos los fenómenos. Pero para FANTAPPIÉ esto debe de ir acompañado de una correlativa exaltación de los fenómenos diatrópicos, los cada vez más complejos y elevados fenómenos de la vida, hasta alcanzar su absoluta preponderancia. "En otras palabras, el Universo se orienta hacia una especie de vida máxima y total, en la que los fenómenos entrópicos quedarán reducidos a lo sumo a los inherentes a la vida, esto es, a los producidos por la vida misma". (Este es el párrafo que recordábamos al final de nuestra anterior cita a G. PAPINI).

Mas si los recuerdos personales me han llevado a anticipar una conclusión de la citada Teoría unitaria, es necesario que digamos ahora algo de su génesis y desarrollo. Para ello seleccionaremos, interpolando algún leve comentario, los párrafos más expresivos de [18], seguros de que el lector no lamentará lo extenso de la cita que ocupa las cuatro páginas siguientes.

Aceptando las teorías más indudables de la moderna Física, FANTAPPIÉ toma como postulado inicial que:

1) Todos los fenómenos del Universo tienen simultáneamente una naturaleza corpuscular y una naturaleza ondulatoria, y deben considerarse como sumergidos en el ambiente cuatridimensional del espacio-tiempo de la relatividad restringida.

Con esto, y como es bien sabido, se pierde la posibilidad de descripción "determinística" de cada corpúsculo aislado, pero el esquema determinista subsiste en el "macrocosmos" de los fenómenos globales, únicos que consideramos en lo que sigue. Lo escrito en estos dos párrafos no ofrece, prácticamente, base de polémica.

En segundo lugar, importa recordar que la ecuación fundamental de la mecánica ondulatoria es la de SCHRÖDINGER, y ésta no es relativista. Esta ecuación se establece para cada grupo de fenómenos. En el caso de los electrones se presentan las ecuaciones de DIRAC, que sí son relativistas, y se observó que al pasar de la ecuación de SCHRÖDINGER, para los electrones, a las de DIRAC, estas últimas presentan nuevas soluciones que *en principio no tenían interpretación física*, puesto que habrían representado electrones positivos hasta entonces desconocidos. Pronto, sin embargo, las observaciones de BLACKETT y otros establecieron experimentalmente la existencia efectiva de los positrones.

Vemos aquí un ejemplo en el que, del isomorfismo presupuesto entre el universo físico y el de las fórmulas, un cierto fenómeno ha sido descubierto en éste antes que en aquél.

Si lo mismo que se consiguió para los electrones, para cualquier otra clase de corpúsculos se consiguiesen las ecuaciones ondulatorias y relativís-

licas que los describen (cosa que parece lejos de lograrse) obtendríamos una descripción matemática de todos los fenómenos acorde con el resultado fundamental 1). Ahora bien, aunque tales ecuaciones verdaderas no se puedan obtener, cabe intentar decir algo acerca de las mismas (y como consecuencia de ese algo, en las ecuaciones verdaderas veremos aparecer soluciones que no describen ningún fenómeno físico conocido, de los que responden a un principio de causalidad, sino más bien a fenómenos vitales, subsiguientes a un principio de finalidad). Lo que FANTAPPIÉ deduce (con cálculo y razonamientos que suplimos por la cita bibliográfica) es:

2) Todas las ondas de la mecánica ondulatoria (que representan corpúsculos de todas las clases posibles), se propagan siempre por ondas esféricas de centro emisor puntiforme, con la velocidad de la luz. (Así se confirma, en particular, en el caso de las ondas que representan los electrones en la teoría de DIRAC).

Pero con esto extiende a todos los fenómenos del Universo (por ser de carácter ondulatorio) la siguiente dificultad, ya conocida para la ecuación de D'ALEMBERT, relativa a las ondas luminosas: La ecuación debe permanecer invariable relativísticamente, esto es, para las transformaciones de LORENTZ, y entre ellas está la sumamente sencilla que consiste en cambiar el signo de la variable t (tiempo). Mas esto implica que la ecuación de las ondas luminosas emitidas por un centro puntiforme, junto a una solución que representa ondas esféricas divergentes del centro con la velocidad de la luz, admita siempre otro tipo de solución matemática que se obtiene invirtiendo en la solución precedente el sentido del transcurso del tiempo, y que representará por tanto ondas esféricas convergentes hacia el centro emisor, con la velocidad de la luz.

En la teoría de la radiación se han hecho numerosas tentativas desde el siglo pasado hasta hoy (POINCARÉ, WIECHERT, RITZ, GIORGI, etcétera) para explicar el hecho de que las soluciones de ondas convergentes no se presentan nunca efectivamente en la Naturaleza, con ser tan lógicamente válidas como las que representan ondas divergentes, y son sólo las en realidad observadas; pero todas las tentativas hechas con este fin sin introducir nuevos postulados han fracasado, de modo que la dificultad subsiste. Pero hay más; una vez admitida la validez de la relatividad restringida para todos los fenómenos y, por consiguiente, la invariabilidad de todas las leyes naturales por inversión del tiempo, en particular de las verdaderas ecuaciones ondulatorias, que hacen referencia a las distintas partículas, tal dificultad, limitada en un principio a un campo restringido de la Física esto es, a la teoría de la radiación, ha llegado actualmente a constituir una dificultad fundamental que alcanza toda la naturaleza ondulatoria del Universo. En efecto, también para todas estas ecuaciones, existirán siempre dos clases de soluciones, esto es, un primer tipo de soluciones que representan ondas esféricas divergentes (con la velocidad de la luz) de los centros emanadores (soluciones que podremos llamar también de los "potenciales retardados") y junto a éstas, las soluciones que se obtienen invirtiendo el tiempo, es decir, las soluciones (que llamaremos de los "potenciales anticipados"), representantes en cambio de ondas convergentes hacia los centros o focos emisores. Siendo así que todas las tentativas hechas para excluir estas ondas convergentes en la teoría de radiación ha fracasado

siempre, como queda dicho, parecía natural pensar en otra alternativa, a saber: que estas ondas convergentes cuya existencia sugiere tan insistentemente el cálculo matemático, pudieran realmente existir en la Naturaleza, con lo que se repetiría el caso de nuevos entes o fenómenos previstos partiendo exclusivamente de las indicaciones suministradas por el cálculo matemático. Veamos ahora si del examen de las propiedades matemáticas de las dos especies de soluciones pueden deducirse caracteres capaces de hacernos distinguir en la realidad los eventuales fenómenos por ella representados; a tal fin, llamaremos fenómenos entrópicos los relativos a las soluciones de los potenciales retardados, es decir, los que corresponden a las ondas divergentes; y, en cambio, denominaremos fenómenos dietrópicos a los que podrían ser representados por las soluciones de los potenciales anticipados, esto es, por ondas convergentes que, hasta este punto de nuestra exposición, no sabemos todavía si efectivamente existen. Por lo que se refiere a los fenómenos entrópicos se puede demostrar que condición necesaria y suficiente para que un fenómeno B sea entrópico, es que venga regido por el principio de causalidad, es decir, que éste sea causable o provocable mediante otro fenómeno A (que debe considerarse como "manantial" de las ondas divergentes representantes de B).

Pero para los fenómenos entrópicos se presenta también otra propiedad notabilísima: Podemos decir, que para los fenómenos entrópicos representados por ondas divergentes, que tienden a superponerse y mezclarse más y más, valdrá siempre el segundo principio de la termodinámica (que en realidad es un principio cualitativo, no subordinado a una medida exacta de la entropía); logramos, pues, resultados extraordinariamente importantes, a saber: que el principio de la causalidad y el segundo principio de la termodinámica, hasta ahora admitidos experimentalmente para todos los fenómenos naturales hoy conocidos, son, por el contrario, consecuencias lógicomatemáticas de los hechos experimentales al principio admitidos, válidos para toda la vasta categoría de fenómenos entrópicos.

Por lo que se refiere inversamente a los eventuales fenómenos dietrópicos, tratemos ahora de determinar algunas de sus propiedades características. De momento, es evidente, basándose en lo que precede, que tales fenómenos no podrían ser causables, es decir, provocables por método experimental a nuestro arbitrio en los laboratorios, ya que los fenómenos que así se obtienen son todos entrópicos según se ha visto. Luego, si tales eventuales fenómenos dietrópicos existen efectivamente en la realidad, debemos limitarnos a lo sumo a observarlos cuando ellos se presentan, sin posibilidad de producirlos a nuestra voluntad.

Para estudiar sus propiedades fundamentales podemos, sin embargo, dar un método general muy simple que nos permita deducir esas propiedades de los fenómenos dietrópicos de las correspondientes a los fenómenos entrópicos y viceversa. Basta, en efecto, observar que las soluciones de los potenciales retardados y las de los potenciales anticipados de una misma ecuación ondulatoria, se cambian unas en otras con la inversión del tiempo, es decir, que de la imagen de un fenómeno entrópico representado por ondas divergentes, se puede deducir inmediatamente la relativa al correspondiente fenómeno dietrópico representado por ondas convergentes, suponiendo que se efectúa la inversión del tiempo en la imagen del primer

fenómeno, y recíprocamente. Este método general que consiste en la inversión del tiempo, se denominará principio de dualidad para los fenómenos entrópicos y dietrópicos, ya que a todo fenómeno de una de estas dos categorías se asocia biunívocamente un fenómeno, determinado de la otra. Estos fenómenos así asociados se denominarán también duales uno de otro.

Por lo que se refiere a los fenómenos dietrópicos más sencillos representados por un solo tren de ondas convergentes, es lícito pensar que la aparición de los positrones no sea más que un ejemplo de fenómeno dietrópico, dual del fenómeno entrópico, constituido por la aparición de los ordinarios electrones negativos.

Al pasar al estudio de fenómenos dietrópicos muy complejos, constituidos por varios trenes de ondas convergentes, y no siendo posible la investigación matemática de las soluciones que los representan, a causa de ser demasiado complicadas, podremos no obstante aplicar con buen resultado el principio de dualidad ya expuesto, fundado en la inversión del tiempo.

Veamos, pues, si para los fenómenos dietrópicos se puede encontrar un principio general tan fundamental y característico como el principio de causalidad para los fenómenos entrópicos. Apliquemos para ello el principio de dualidad mencionado, al fenómeno tan simple, y que siendo siempre provocable es, por tanto, seguramente entrópico, consistente en exponer a la intemperie, por ejemplo, un anteojito recién construido. Con el transcurso del tiempo se observa, en efecto, que el anteojito abandonado va cubriéndose de moho y se desgasta hasta romperse en fragmentos cada vez más pequeños que se van mezclando paulatinamente con el polvo y la tierra circundantes. Si imaginamos proyectada al revés una película de este fenómeno entrópico, obtendremos la imagen de un fenómeno dietrópico sorprendente, consistente en la separación de pedazos informes de vidrio y metal de entre los escombros del suelo, que irían reuniéndose en formas geométricas regulares (lentes, tubos, y demás partes accesorias de un anteojito) para redistribuirse automáticamente según orden adecuado, hasta constituir un sistema óptico perfecto: el anteojito primitivo, primero maltrecho, enmohecido, transformado en otro nuevo y reluciente como si acabase de salir de la fábrica. Esto nos parecería tanto más extraño, cuanto que el fenómeno parecería desarrollarse como si fuera dirigido por un ser inteligente hacia un fin determinado, el de fabricar el anteojito. Vemos, pues, que con la inversión del tiempo la causa del fenómeno entrópico provocado se transforma en el aparente fin u objeto del fenómeno dietrópico dual.

En estos fenómenos dietrópicos sería, en efecto, difícil no querer reconocer un carácter de finalidad, causa principal de nuestro estupor ante la observación de los fenómenos semejantes, ya que es el mismo carácter que por antonomasia atribuimos a nuestras propias acciones o a las de seres inteligentes semejantes a nosotros. En otros términos, en correspondencia al principio de causalidad característico de los fenómenos entrópicos, en virtud del cual a un fenómeno concentrado (causa), viene lógicamente encadenado un fenómeno subsiguiente de carácter dispersivo (efecto), mediante el principio de dualidad dado por la inversión del transcurso del tiempo se obtiene un principio de finalidad igualmente importante y tan fundamental como el primero, válido y característico para la categoría de

los fenómenos diatrópicos; de modo, que tanto el principio de causalidad como el de finalidad se presentan como consecuencia lógicamente necesaria de los tres resultados fundamentales adquiridos experimentalmente, recordados al comienzo de esta exposición, cada uno de los cuales es válido en el respectivo campo con el mismo título que el otro.

También para los fenómenos diatrópicos podemos obtener otra característica fundamental de igual importancia y dual del principio de entropía, válido para los fenómenos que precisamente por esto hemos denominado entrópicos; lo cual equivale a decir que en un sistema en el cual se desarrollan fenómenos diatrópicos, aumenta con el tiempo "la diferenciación", o como también diremos la "diatrópía" del sistema en cuestión (de aquí el nombre dado a tales fenómenos). Podemos, pues, decir, que para esta clase de fenómenos debería ser válido un principio de diferenciación siempre mayor, correspondiente, y en cierto sentido opuesto, al segundo principio de la termodinámica para los fenómenos entrópicos.

Una vez recordada la propiedad característica de los acaso posibles fenómenos diatrópicos, podemos pasar a investigar si entre los fenómenos que efectivamente observamos en la realidad hay algunos que presenten las características dichas.

Si reflexionamos en los admirables fenómenos de la vida, la cual precisamente no puede ser suscitada en el laboratorio, sino únicamente observada, no se puede por menos que reconocer que en ellos se manifiesta precisamente aquellos caracteres de finalidad y de siempre mayor diferenciación anteriormente mencionados. Si bien es cierto que jamás hemos visto reconstituirse un antejo de los fragmentos dispersos en el suelo (imaginario fenómeno diatrópico), no lo es menos que continuamente observamos fenómenos tan sorprendentes como éste: por ejemplo, la formación de los ojos en el niño próximo a nacer, fenómeno en el cual ocurre que tejidos en principio casi uniformes van diferenciándose y se reúnen hasta formar lentes con curvaturas adecuadas como son el cristalino y el cuerpo vítreo, los cuales se disponen precisamente en la posición necesaria para constituir un sistema óptico, como es el ojo humano, con la ventaja además de poseer un automatismo para la acomodación a todas las distancias, que falta en el antejo.

Otros ejemplos ofrece FANTAPPIÉ en el citado artículo [18], de la aplicación de su principio de dualidad (por ejemplo, la función clorofílica como dual de la combustión del carbón); pero hemos seleccionado el ejemplo del ojo para agregarle un breve escolio.

El proceso biológico de la formación del ojo (humano, por ejemplo), no es, desde luego, ninguna trivialidad. Ignoro si los fisiólogos habrán dado hoy alguna explicación de tipo digamos racionalista o químico-físico. Pero cuánto hay para meditar en él me lo reveló (no recuerdo si antes o después de escuchar a FANTAPPIÉ) la lectura de una nota a pie de página de un libro de nuestro insigne RAMÓN Y CAJAL [23]. Porque en su primera edición se dice, como quitando importancia a un prodigio: "El ojo o el oído del vertebrado, examinado aisladamente, constituye un asombro y parece imposible que se hayan formado por el solo concurso de las leyes naturales; mas si consideramos todas las gradaciones y formas de transición que en la serie filogénica nos ofrecen aquellos órganos, desde el esbozo ocular in-

forme de ciertos infusorios, hasta la complicada organización del ojo del vertebrado inferior, nuestra admiración pierde no poca de su fuerza acabando el ánimo por hacerse la idea de una formación natural en virtud de variaciones, correlaciones orgánicas, selecciones y adaptaciones". Pero desde 1940, la edición que cito, a pie de página una nota a ese párrafo declara noblemente: "Hoy creo menos en el poder de la selección natural que al escribir, treinta años hace, esas líneas. Cuanto más estudio la organización del ojo de vertebrados e invertebrados, menos comprendo las causas de su maravillosa y exquisitamente adaptada organización".

Y es que en cualquier caso, como bien ha escrito el Prof. D. JULIO PALACIOS: "Es digna de meditación la radical diferencia entre la posición que adoptan los físicos contemporáneos al tratar cuestiones biológicas y la de los físicos materialistas de principio de siglo" [24]₁.

Ningún sabio entonces, agnóstico ni creyente, hubiese hecho en un escrito científico alusión a principios transcendentales, ni dicho como SCHRÖDINGER en su "*What is Life?*" (1945). "Las piecillas del organismo animal en nada se parecen a los toscos artificios con que el hombre construye sus máquinas; están hechas por Dios conforme a su mecánica ondulatoria" [24]₂.

Quisiera terminar este capítulo recordando las palabras con que FANTAPPIÉ, tras dirigir una mirada al posible porvenir del Universo, que le lleva a la esperanzadora conclusión antes enunciada, termina fijándose en cuál puede ser el orden que corresponde al hombre en el destino global del Cosmos: "Para ello podemos observar, que una vez admitido que todos los seres vivos vengan caracterizados por la presencia de fenómenos diecrópicos, y especialmente por la finalidad que los rige, todos los seres vivos tendrán fines más o menos elevados, tal, por ejemplo, el de la conservación del individuo y el de la conservación de la especie, que en los animales se manifiestan con los más potentes instintos. Únicamente en el hombre se manifiesta la "inteligencia", es decir, la posibilidad de coordinar todas las relaciones, organizando su vida, no únicamente enfocada hacia fines más o menos limitados y comunes con los otros seres vivos, sino también en forma de poder vislumbrar una organización jerárquica de todos los fines, y como síntesis de ello el fin último en que todos armonizan, y que no es posible dejar de reconocer sino como manifestación de una Inteligencia Suprema, a la cual la nuestra se asemejaría en escala infinitamente pequeña por aquel carácter finalístico y universal que sirva prácticamente para distinguir a los seres inteligentes de los que no lo son".

BIONICA Y CIBERNETICA

Desde hace mucho tiempo se ha visto en la organización de los seres vivos un precedente de distintos artificios mecánicos y físicos de la técnica humana "Los precursores del Arte y de la Industria" se les llama ya en el título de una obra de WOOD [25]. La balanza, las tenazas, la sierra; aparatos ópticos; instrumentos perforadores contundentes y prensiles; artificios de vuelo y flotación; todo se encuentra inventado ya por la natura-

leza (excepto, nos dicen, la rueda). Y no sólo los instrumentos, sino también las técnicas, desde la alfarería hasta la construcción de presas. Es un hecho sabido: las cúpulas, los túneles, los puentes..., todo lo han construido los animales, y basta cualquier capítulo de estas técnicas (por ejemplo: el de las maravillas de arquitectura repartidas entre los nidos de los pájaros), para provocar la admiración del observador. Pero todo esto es sabido de antiguo, y quizás por sabido ha llegado a parecernos natural.

Más sorprendente resulta que tomando en consideración ciertos fenómenos y técnicas refinadas de la física actual, se pueda descubrir en muchos casos, que también los animales las utilizan. Así, por ejemplo [26], se sabía hace largo tiempo que las enormes orejas del murciélago eran algo esencial para su orientación en el vuelo y en la captura de presas. Pero el mecanismo de esta organización no quedó perfectamente explicado sino con dos descubrimientos posteriores: las ondas ultrasonoras y el RADAR. Desde el momento en que los doctores GRIFFIN y GALAMBOS (de la E. de Medicina de Rochester) pensaron en la posibilidad de que los murciélagos emitiesen gritos ultrasonoros, acudieron al Prof. PIERCE (de la Universidad de Harvard) quien les brindó su laboratorio. Allí, con un especial receptor que hace audibles las ondas ultrasonoras, lograron averiguar que durante su vuelo los quirópteros emiten incesantes gritos en distintas frecuencias, especialmente en la región de los 50.000 ciclos. Los murciélagos emiten al volar alrededor de 30 gritos ultrasonoros por segundo, y cuando tienen delante un obstáculo duplican por breve tiempo el número de gritos, volviendo a los treinta normales una vez superado el obstáculo. Numerosas experiencias demostraron, sin duda ninguna, que además de emitir, reciben las ondas ultrasonoras reflejadas. Su aparato de vuelo a ciegas es, pues un RADAR verdadero, salvo que las ondas en juego no son electromagnéticas, sino ultrasonoras.

Recientemente empezó a preocupar, además del mecanismo de información, el de reacción y gobierno. Tienen los animales multitud de medios de información todavía desconocidos (así, en los insectos, por ejemplo). Pero una vez que la información ha llegado al animal, sea por ondas sonoras, o ultrasonoras, visuales o magnéticas, éste muestra una asombrosa capacidad de selección y un automatismo en las reacciones (del que puede ser ligero ejemplo el de una madre que distraída, sin darse cuenta de los ruidos y sonidos que interfieren su conversación, se levanta inmediatamente en cuanto llega a ella el leve quejido, casi inaudible, de su niño en la cuna). Un ejemplo estudiado con mucha intensidad es el del ojo de la rana, ya que el anfibio con su "ojo automático de selección" interpreta y elige las informaciones visuales como si actuase movida por una sorprendente inteligencia. Al anfibio lo que le interesa es atrapar al vuelo los insectos vivos de que se alimenta. Pues bien: mediante un mecanismo muy complejo de su aparato óptico es capaz de analizar la velocidad de los seres u objetos que vuelan a su alrededor. Una hoja lentamente transportada por el viento carece de interés, y la información no llega a ser transmitida al cerebro. Un pájaro que se acerca provoca un influjo nervioso que lleva al animal a zambullirse en el agua. En cuanto a los insectos que pasan solamente son identificados y señalados en su cerebro si el tamaño y velocidad de vuelo los hace aptos para su captura. Y esta supone, naturalmente, un cálculo automático de posición y velocidad.

Del mismo modo constituye un prodigio de coordinación la habilidad de las avcillas capaces de volar a través de densos matorrales. Aquí el cerebelo aparece notablemente desarrollado, y su estrecha asociación con el lóbulo óptico ha dado origen a la expresión "cerebro óptico", ya que el cerebelo es el centro de respuesta automática a los estímulos nerviosos, que son visuales en su mayoría. No es necesario insistir en que nada parecido a una verdadera inteligencia interviene en esta aptitud de vuelo dirigido: Ni tampoco en el hecho de que las aves pueden mantener el equilibrio de vuelo y su nivel en niebla cerrada, con más perfección que los instrumentos indispensables a los pilotos humanos que tal pretenden. El secreto debe buscarse en los canales semicirculares sorprendentemente grandes y en los otolitos del oído interno.

Pues bien, en septiembre de 1960 nacía una ciencia llamada Biónica, creada, como en los tiempos modernos es usual, de encargo. Un equipo de investigadores especializados en matemáticas, electrónica, biología, etcétera, fueron convocados por el Ministerio del Aire de los Estados Unidos en Dayton (Ohio). Eran unos 700 científicos de todas las razas y naciones, cuya misión era inventar copiando el organismo de los animales [27].

Así, el equipo de biónicos desmontó célula por célula la retina de la rana para luego contruir, sobre este esquema, un nuevo modelo electrónico: un panel compuesto de 1.600 células fotoeléctricas que goza, como el ojo de la rana, de gran poder de selección.

Del mismo modo (según [27]), la General Electric Company ha utilizado la patente de las células visuales del cangrejo para conseguir una serie de innovaciones en la televisión que mejorará profundamente sus perfiles y luminosidad; los ingenieros de la empresa Sperry Rand han copiado de los balancines de las moscas el principio del "giratrón", empleado para descubrir los cambios de presión en la aviación. Y se trabaja intensamente para descifrar los secretos del sentido infrarrojo que posee en la cabeza la serpiente de cascabel, capaz de detectar cambios de temperatura de 1/1.000 grados, y que utiliza para localizar de noche las presas de sangre caliente; y el oído abdominal de la polilla, porque conectándole un conveniente amplificador hace posible captar sonidos supersónicos que los micrófonos usuales no revelan.

Todas estas investigaciones no habrían sido posibles si en esta época no hubiese estado ya preparada la sistematización de diversas cuestiones que hoy constituyen la universalmente llamada Cibernética. Esta palabra fue utilizada en 1834 por AMPÈRE, para indicar el estudio de los medios de gobernar, y el matemático norteamericano NORBERT WIENNER la adoptó en 1948 para bautizar la ciencia, concepción suya, también por encargo, destinada a "estudiar el control y la comunicación en el hombre y en la máquina". En gran parte está identificada con la Teoría de la Información, que tal como está planteada en la actualidad es una rama de la matemática binaria, lógica o booleana.

Un principio de la Cibernética es, que si la estructura de un órgano que se encuentra en un ser vivo se encuentra análogamente en una máquina, la teoría se aplica igualmente a la máquina y al órgano vivo. Esta ciencia no considera los conceptos clásicos de energía, calor, rendimiento, entropía, etc., sino que atiende exclusivamente al comportamiento. Puede,

pues, planear máquinas que nunca podrán construirse, o planear y construir otras, bautizadas a veces tan peregrinamente como la "máquina que no puede servir para nada" (es el "homeostato" del matemático y físico ASHBY; constituida por cuatro electroimanes con relaciones tales que permiten unas 400.000 combinaciones a través de las cuales recupera su estabilidad frente a cualquier perturbación).

Es inútil destacar la importancia que en estas cuestiones tienen los estudios de neurología y su matemática [28] en los que, digamos de paso, es figura destacada el español LORENTE DE NO. Es imposible ahora entrar en el sumario de estas cuestiones, que juzgamos muy hábilmente expuestas en un pequeño libro de COSSA [29], recomendable preferentemente entre los varios que hemos consultado.

El lector no preparado puede creer que las conclusiones cibernéticas son antiespiritualistas. Nada más falso. Ningún triunfo del espíritu humano puede volverse contra la primacía de este espíritu. Los nombres sugestivos de "máquina de pensar", "memoria electrónica" o "máquina que aprende", pueden hacer creer al informado superficialmente que las cuestiones de conciencia y de inteligencia han perdido su valor, o al menos su primacía; y que el sentido misterioso y profundo de lo que es la vida, está a punto de salir del mundo de la electrónica. Nada más falso, puede afirmarse como científico. Y no hay duda que la distancia entre una máquina de pensar y el verdadero pensamiento es infinitamente más grande que la que separa los vuelos orbitales de nuestros cosmonautas de lo que realmente es una navegación cósmica. Los versos de Fray LUIS DE LEÓN contemplando a la noche estrellada no han perdido en este siglo de "cosmonautas" un átomo de su belleza ni un ápice de su justificación.

Naturalmente, como advierte COSSA, también un neurofisiólogo tiene el derecho de tener en metafísica la opinión que quiera, y de expresarla; pero no puede expresarla en un texto donde relate trabajos experimentales como si fuera una irrefutable consecuencia de esos trabajos. Ello puede inducir a error, añadimos, al lector poco preparado en una de las dos cosas; en neurofisiología o en metafísica. No es lícito, pues, mezclar sin prudencia consideraciones de los dos órdenes.

CONCLUSION

Esta sumaria exposición de temas en que matemáticos y biólogos han sido llamados a colaborar, queda muy lejos de ser completa, pero supera ya todos los límites de extensión que impone el respeto a los oyentes. No es posible, pues, abordar una cuestión tan importante como la de los problemas de forma y simetría [30], orientación y sentido. Ignoro si en estos temas pensaba LEIBNITZ (pero bien pudiera) cuando decía: "Hay Geometría en todo".

La idea de sentido, o de orientación, no sé si habrá hecho meditar más a los matemáticos o a los biólogos. Así no es raro, sino muy oportuno como síntesis, que al matemático REY PASTOR se deba la observación de que las

cortezas de los eucaliptus del hemisferio Norte se enroscan al tronco en sentido contrario que en el hemisferio Sur [31].

* * *

La trascendencia de la Biomatemática, el ingenio de los métodos que sus creadores han puesto a contribución, y hasta la paciencia de ustedes al escucharme, merecían para esta conferencia un bello final. Pero la más elemental discreción impone ya un final precipitado. Repita éste, siquiera, la misma palabra inicial: Señores, amigos, ¡gracias a todos!...

HE DICHO.

REFERENCIAS

Las obras citadas en el texto, en el mismo orden en que por primera vez se las menciona, son las siguientes:

- [1] Citado en W. V. MAYNEORD: *Física en Medicina*. Bol. Médico Británico. Vol. 3, número 6, 1945 (por amable comunicación del Dr. D. Antonio Oliver),
- [2] C. A. SMITH: *Biostatistics*. Ch. Griggin. Londres 1954.
- [3] A. J. LOTKA: *Theorie Analytique des Associations Biologiques*. (Act. Sc. et Ind. 187 y 780). Hermann. París.
- [4] Ph. L'HERITIER: *Genetique et Evolution.—Etudes mathématiques sur la sélection naturelle*. (Act. Sc. et Ind. 158). Hermann. París.
- [5] V. A. KOSTITZIN: *Symbiose, Parasitisme et Evolution: Etude Mathématique*. (Act. Sc. et Ind. 96). Hermann. París.
- [6] G. F. GAUSE: *Verifications expérimentales de la theorie mathématique de la lutte pour la vie*. (Act. Sc. et Ind. 277). Hermann. París.
- [7] V. VOLTERRA ET M. U. D'ANCONA: *Les associations biologiques ou point de vue mathématique*. (Act. Sc. et Ind. 243). Hermann. París.
- [8] R. A. FISCHER: *Métodos estadísticos para investigadores*. Aguilar. Madrid, 1949.
- [9] I. BOLIVAR: *Curso práctico de Biometría y Genética*. Edit. Labor. Madrid, 1952.
- [10] R. R. VIDAL: *La correlación: su medida*. Coloquios de Aproximación Filosófico-Científica de la Institución Fernando el Católico. Zaragoza, 1963.
- [11] CL. BERNARD: *Introduction a l'étude de la médecine expérimentale*. París, 1865. (Cita de P. LAÍN: *Dos biólogos*. Col. Austral. núm. 911).
- [12] L. DE BROGLIE: *Materia y luz*. Espasa-Calpe, Madrid.
- [13] G. PAPINI: *Cartas del Papa Celestino VI a los hombres*. Aguilar. Madrid.
- [14] A. J. LOTKA: *Elements of Mathematical Biology*. Dover. New-York.
- [15] J. M.^a ORTS ARACIL: *La dinámica hereditaria de los sistemas biológicos*. Universitaria de Barcelona. Discurso inaugural del año académico 1946-47.
- [16] R. MARGALEF: *Modelos físicos simplificados de poblaciones de organismos*. Memorias de la R. A. de Ciencias y Artes de Barcelona, 1962.
- [17] V. VOLTERRA: *Leçons sur la theorie mathématique de la lutte pour la vie*. Cahiers Scientifiques París, 1931.
- [18] L. FANTAPPIÉ: *Teoría unitaria de la causalidad y finalidad en los fenómenos físicos y biológicos, fundada en la Mecánica ondulatoria y relativista*. Rev. Mat. Hisp. Amer. Madrid, 1943.
- [19] L. FANTAPPIÉ: *Principi di una Teoría Unitaria del mondo fisico e biológico*. Soc. Editr. "Humanitas Nova". Roma, 1944.
Para ulterior información sobre la obra de Fantappié consultar al Comité Internacional para la Unidad y la Universalidad de la Cultura. — Comisión de Estudios finalísticos. — Vía Milano, 72. Roma.
- [20] S. ARCIDIACONO: *Termodinámica e Biología*. Presenza Cristiana, V. 11. Catania: 15-6-1957.
- [21] S. ARCIDIACONO: *El virus e il problema de la vita*. Rev. Il Fuoco. 1957. Enero. Roma.

- [22] ARCIDIACONO: *I fenomeni di anabiosi*. Rev. Il Fuoco. 1957. Mayo. Roma.
- [23] S. RAMÓN Y CAJAL: *Reglas y consejos sobre investigación científica*. Pág. 27. Ed. Beltrán. Madrid, 1940.
- [24] J. MUÑOZ, S. J.: *¿Cómo nació la vida?* U. P. de Comillas. 1949 (de esta obra están tomadas las dos citas siguientes).
- [24]₁ J. PALACIOS: *De la Física a la Biología*. Madrid, 1946.
- [24]₂ E. SCHRÖDINGER: *What is Life?* Cambridge, 1945.
- [25] H. G. WOOD: *Los precursores del Arte y de la Industria*. Montaner y Simón. Barcelona, 1866.
- [26] V. MUEDRA, S. J.: *La Ciencia al servicio de los animales*. Casals. Barcelona, 1952.
- [27] A. CALLES: *La Biónica*. Revista. Madrid, febrero, 1964.
- [28] N. RASHEVSKI: *Progresos y aplicaciones de la Biología Matemática*.—Espasa-Calpe. Buenos Aires, 1947.
- [29] P. COSSA: *Cibernética*. Reverté. Baelona, 1963.
- [30] K. L. WOLF-D. KUHN: *Forma y Simetría*. Edit. Universitaria. Buenos Aires, 1959.
- [31] R. SAN JUAN: *Julio Rey Pastor. Su vida y su obra vista por un discípulo*. Rev. Mat. Hisp. Amer., 1962, núm. 2.

DISCURSO DE CONTESTACION AL ANTERIOR

por el Académico

ILMO. SR. D. JOSÉ M.^a IÑIGUEZ Y ALMECH

Excelentísimos e Ilustrísimos Señores,

Señoras y Señores:

Es siempre grato para un Académico cumplir el encargo de contestar en nombre de la Academia al discurso de ingreso en la Corporación de un nuevo compañero. Para mí es más grato este encargo, porque además de los fuertes lazos de compañerismo y amistad que me unen con el Sr. Rodríguez Vidal, parece que la Providencia ha querido ligarme más a él en momentos decisivos de su vida, ya que por dos veces he tenido la satisfacción de formar parte del Tribunal que había de juzgar las oposiciones en que actuó y triunfó.

Si satisfactorio es para mí dar el abrazo de bienvenida al Sr. Rodríguez Vidal, lo es igualmente para toda la Academia, que recibe en su seno un excelente Catedrático, entusiasta trabajador en el campo matemático, tanto en el aspecto teórico como en el pedagógico, al que ha dedicado particular atención.

Nació nuestro nuevo compañero en Ceuta, el año 1916. Trasladado en seguida su padre a la Península, fijó su residencia en Barcelona, y fue allí donde el Sr. Rodríguez Vidal hizo sus estudios universitarios, terminando su licenciatura en Ciencias exactas el año 1936, con calificación de sobresaliente y premio extraordinario. El año 1940 aprobó en Madrid las asignaturas del Doctorado, y en 1947 presentó su tesis doctoral sobre el tema: *Contribución al estudio de las sucesiones casi periódicas y sus generalizaciones*, que le había sido propuesto por el Dr. D. Enrique Linés, obteniendo la calificación de sobresaliente.

El año 1939 fue nombrado Profesor ayudante de la Facultad de Ciencias de Barcelona, en 1940 pasó a ser Profesor auxiliar y en 1950, por oposición, Profesor adjunto de Análisis Matemático y Álgebra de la misma Facultad.

En aquel centro de enseñanza recibió una sólida formación matemática dirigido por el excelente maestro Dr. D. José M.^a Orts Aracil, modelo de hombres de ciencia y Catedrático ejemplar, creador y alma del Seminario matemático de Barcelona, donde han recibido su formación muchos ilustres

matemáticos españoles. Junto con los sólidos conocimientos matemáticos recibió de aquel maestro su amor a la enseñanza, a la que el profesor Orts se ha entregado siempre totalmente, haciendo de su profesión de Catedrático un verdadero sacerdocio.

El año 1942, en las oposiciones a Cátedras de Enseñanza media, fue votado para la del Instituto de Játiva, y de allí se trasladó a comienzos de 1943 a Manresa, logrando así permanecer en contacto con la Facultad de Ciencias de Barcelona. Ultimamente se trasladó al Instituto Miguel Servet de Zaragoza, en el que cesó voluntariamente en 1963, para poderse dedicar por completo a la Universidad.

En noviembre de 1951 obtuvo en reñidas oposiciones la Cátedra de Análisis matemático 3.º y Algebra Superior de esta Facultad de Ciencias zaragozana, enseñanza que desde aquella fecha viene explicando sin interrupción. En esta Facultad ha explicado diversas asignaturas en concepto de acumuladas, de las que he de destacar la de Matemáticas para médicos y más tarde la de Matemáticas generales del curso selectivo.

Su amor a la enseñanza le ha llevado a escribir excelentes tratados de Matemáticas para todos los cursos de la Enseñanza media, y para el año preuniversitario. En uno de esos textos se lee la siguiente dedicatoria: "A mi madre, la primera y la mejor de mis maestras"; expresión de cariño hacia la persona de quien recibió sus primeras enseñanzas. Este amor filial le llevó también a publicar una obra póstuma de su padre, el comandante D. Rafael Rodríguez Annoni, distinguido profesor de Matemáticas; sobre esta obra, titulada: *Al margen de la clase*, escribió el Profesor Puig y Adam el siguiente comentario: "Sin duda es el libro más variado e interesante de curiosidades matemáticas que se ha publicado en castellano".

En colaboración con el profesor Dr. D. Juan Augé ha publicado la obra *Curso preliminar de Matemáticas*, destinada en la fecha de su publicación a los alumnos de primer curso de la Facultad de Ciencias, y en particular para los de Medicina.

Ha traducido del inglés la obra *Algebra moderna*, de Birkhoff y Mac Lane, primer texto de esta materia publicado en castellano, y que ha logrado gran difusión en Hispano-América. Actualmente se halla en prensa la traducción, también hecha por él, de la obra *Lecciones de Algebra moderna*, de Dubreil y Dubreil-Jacotin.

Desde que terminó su licenciatura ha venido escribiendo continuamente artículos, unos de carácter teórico y otros didácticos, en las publicaciones: Revista Matemática Hispano-Americana, Gaceta Matemática y Theoría, en las Actas de las Reuniones de Aproximación Filosófico-Científica de la Institución Fernando el Católico y en las Actas de las Reuniones de Matemáticos españoles celebradas en Madrid, Zaragoza y Barcelona en estos últimos años. En la Revista de nuestra Academia ha publicado un artículo titulado: *Los pfaffianos y la función de apoyo en el estudio de los cuerpos convexos*. También ha publicado interesantes artículos en la prensa periódica diaria.

Desde que se incorporó a esta Universidad ha venido explicando todos los años cursos monográficos sobre diversas materias de su especialidad de Ecuaciones diferenciales, destinados a la formación de los alumnos que aspiran al grado de Doctor.

También se ha manifestado su actividad fuera de la Universidad, aunque siempre actuando como Catedrático universitario, en diversas conferencias pronunciadas en centros culturales de Zaragoza, y en coloquios encaminados al perfeccionamiento de la enseñanza, manteniéndose siempre dentro de un espíritu universitario ejemplar.

Hace tres años, en votación realizada por los Catedráticos de esta Facultad de Ciencias, fue propuesto para el cargo de Vicedecano, que desde entonces viene desempeñando con verdadero acierto.

Pasemos ahora a comentar el discurso que acabamos de oír: El Sr. Rodríguez Vidal justifica la elección de su tema en el hecho de que, al tener que explicar un curso de Matemáticas para médicos, hubo de conocer el papel que las Matemáticas tienen en el campo de la Biología. Personalmente he tenido la experiencia de cómo debe un Catedrático de Matemáticas aplicadas estudiar el terreno en que sus enseñanzas han de tener su inmediata aplicación; y así llegar a conocer la selección que debe hacer en el extenso campo matemático, para reunir las materias más apropiadas al fin indicado, y al mismo tiempo encontrar la forma en que estas enseñanzas han de ser presentadas a los alumnos, para que lleguen a darse cuenta de la importancia de los conocimientos que se les enseñan, y el interés que para ellos tiene su estudio.

Mi llegada a Zaragoza coincidió con el estreno en España de un nuevo plan de la carrera de Ciencias químicas, en el que se sustituían las enseñanzas de Matemáticas, que en esta carrera estudiaban los alumnos en unión de los que cursaban la de Ciencias exactas, por dos cursos de una enseñanza denominada "Matemáticas especiales para químicos", y del desempeño de esa Cátedra fui inmediatamente encargado. Era mi tarea, por lo tanto, la creación de esa enseñanza, y ello me llevó a internarme en el campo de la Física matemática y de la que entonces se conocía con el nombre de Química física. El estudio de estas materias me hizo comprender las diferentes fases que tiene la intervención de la Ciencia Matemática en el campo de una cualquiera de las ciencias de la Naturaleza.

Tratándose de una ciencia que estudia fenómenos observados en el Mundo en que vivimos, la primera etapa ha de ser la acumulación de datos recogidos por la experiencia. La reunión metódica de estos datos es tarea de la Estadística, y los métodos matemáticos de esta Ciencia son los que se aplican para establecer correlaciones entre los valores obtenidos para las diversas magnitudes que en el fenómeno intervienen. Estas correlaciones se reúnen en leyes empíricas, expresadas muchas veces por medio de fórmulas matemáticas; y estas fórmulas conducen finalmente a una teoría, que al mismo tiempo que establece una serie de postulados y un desarrollo matemático conducente al cálculo de los valores observados, da una interpretación de cómo se relacionan los distintos fenómenos con las causas que los producen. La teoría será completa cuando, además de conducir a valores coincidentes con la experiencia, llega a poder anunciar fenómenos nuevos, muchas veces insospechados.

La importancia que para una ciencia tiene el poder ser formulada totalmente como una teoría matemática se ve bien patente, cuando se consideran los muchos descubrimientos logrados mediante cálculos netamente matemáticos.

Dejando aparte las innumerables y sorprendentes conquistas alcanzadas por la Mecánica, que han sido la base del progreso en todas las manifestaciones de la técnica moderna, me limitaré a comentar dos importantísimos descubrimientos debidos únicamente a las teorías matemáticas.

La Electricidad había pasado por la forma empírica en toda la primera mitad del siglo XIX y continuaba desenvolviéndose en esta forma cuando Maxwell formuló sus ecuaciones, que deben ser consideradas como verdaderas hipótesis, sobre las que edificó la teoría matemática de los fenómenos eléctricos. Cuando se buscó la interpretación de los resultados a que esta teoría conducía, se vio que anunciaba propiedades de la Electricidad hasta entonces desconocidas y que jamás habían sido experimentadas. Así surgieron las ondas herzianas, y con ellas la radiotelegrafía y radiotelefonía, y últimamente la televisión; sorprendente descubrimiento que serían considerados como algo que únicamente podría ser explicado por intervenciones sobrenaturales, por quienes vivían en el comienzo de nuestro siglo. Estas ondas permitieron también formular la teoría electromagnética de la luz, dando un paso gigantesco para una nueva concepción de la Óptica matemática.

La teoría de la Relatividad condujo a Einstein a deducir, basándose en una fórmula matemática, la posibilidad de la transformación de la materia en energía. Esta idea, sumamente osada en el momento de su formulación, pues estaba en abierta contradicción con principios filosóficos que se consideraban inmutables, fue al fin comprobada experimentalmente, y hoy es la base de la energía nuclear, la gran promesa del porvenir.

La Mecánica teórica sirvió de base para la construcción de una Física matemática. La primera parte de esta Ciencia que encontró su formulación matemática fue la Óptica. A ésta siguió inmediatamente la Termodinámica, primero en una forma semiempírica, y después basada en la teoría cinética. Finalmente Maxwell ideó y desarrolló la teoría matemática de la Electricidad, que hoy, comprobada la existencia de los electrones y la importancia que tiene en ese aspecto de la Física, ha tomado el nombre de Electrónica.

La Química teórica se basó primero en la Termodinámica clásica, e inmediatamente en la teoría cinética; más tarde, cuando la Mecánica cuántica logró formular matemáticamente las estructuras de los átomos y moléculas, puede decirse que nació la verdadera Química matemática, basada en las teorías cuánticas del enlace molecular y de las fuerzas de valencia.

Con lo expuesto vemos cómo la Física y la Química han sido las primeras ciencias de la Naturaleza que han logrado una formulación matemática, con teorías sumamente fructíferas y con resultados concordantes con la experiencia. Estas teorías no son más que una aproximación a la verdad; pero son suficientemente exactas dentro de los límites de precisión de nuestros actuales instrumentos de medida. Cuando se dispone de instrumentos más precisos las teorías evolucionan, aproximándose asintóticamente a la verdad absoluta, suprema aspiración del entendimiento humano.

Pasemos ahora a la Biología. El Sr. Rodríguez Vidal, en su docta disertación, nos ha dado a conocer los intentos que se vienen realizando para introducir en esta ciencia los métodos matemáticos. De un modo indirecto se logra este propósito al formular matemáticamente los fenómenos físicos y

químicos que se manifiestan en los seres vivos. Este aspecto de la Ciencia no puede llamarse con propiedad Biología matemática, sino teoría matemática de los fenómenos físicos y químicos en los procesos biológicos. La verdadera Biología matemática se halla ahora en un período inicial, de recogida de datos experimentales y estudio estadístico de los resultados obtenidos, con establecimiento de fórmulas empíricas cuando la correlación entre estos resultados permite enunciarlas.

En el discurso que hemos escuchado aparece señalada con mucho acierto la dificultad grande que para el establecimiento de una teoría matemática ofrece el comportamiento de los seres vivos, en forma aparentemente distinta de la que rige el mundo inanimado; con un comentario sobre esta dificultad me propongo poner fin a mi discurso.

La Mecánica teórica estudia el movimiento de los sistemas materiales primero en medios ideales, en los que no actúan más que campos conservativos. Un sistema en estas condiciones, por ejemplo, un volante que gira alrededor de un eje, un péndulo que oscila, ambos en ausencia de rozamientos y resistencias pasivas, si realiza un movimiento periódico, continuará moviéndose indefinidamente. Pero ésta no es la realidad; a los campos conservativos acompañan siempre fuerzas designadas, con palabras verdaderamente apropiadas, con el nombre de disipativas. Son estas fuerzas los rozamientos, resistencia de medio, etc. etc. Todo sistema mecánico está sometido a estas acciones disipativas; y si no recibe energía de una fuente exterior, el sistema pierde movimiento, alcanzando el reposo en un tiempo más o menos largo.

La Termodinámica nos dice que de un modo análogo se comportan los fenómenos caloríficos. Si en un sistema atendemos, no sólo a su movimiento, sino también al cambio que experimenta su estado interior de energía térmica, la transformación termodinámica será cíclica, y persistirá por tiempo indefinido, sólo en el caso ideal de tratarse de una transformación reversible, en la que se conserva el valor de la entropía; pero ésta no es la realidad, sino que la transformación es siempre irreversible, y la entropía tiende a un valor máximo, alcanzado el cual el sistema habrá quedado en reposo.

En el discurso que acabamos de oír hemos visto que en los seres vivos ocurre lo contrario. Desde que se inicia la primera célula de un animal, por la unión de los gérmenes masculino y femenino, se produce el crecimiento del nuevo ser, primero en embrión, para acabar en un animal formado por un maravilloso conjunto de órganos, dotado cada uno de una complicadísima estructura, y relacionados unos con otros en sorprendente armonía. Es cierto que el animal recibe energía del mundo exterior; pero en su formación y desarrollo parece existir un agente interno totalmente desconocido, y cuya actuación, al menos en la primera etapa de la vida del ser, no es disipativa, sino netamente constructiva. En la primera etapa de su vida primero se forma el animal, luego crece y se desarrolla, hasta alcanzar un límite, en el cual se mantiene durante un tiempo más o menos largo. Cuando se ha llegado a este límite, el ser vivo se mantiene sin modificación durante un cierto tiempo, y al fin se inicia su decadencia, que termina con la muerte. He hablado sólo de animales, por ser en ellos más

manifiesta la actividad vital, pero naturalmente siguen igual proceso los vegetales. Este proceso vital es totalmente distinto del seguido por los seres inanimados, y por ello es preciso que quien trate de asociarlo con una teoría matemática, sepa prescindir de las ideas seguidas en el mundo físico-químico, y busque otras orientaciones totalmente nuevas.

Dejando aparte el problema de la vida en sí misma, son muchos los aspectos de la vida de los seres que constituyen en la actualidad un verdadero misterio. Uno de ellos, desde luego muy sugestivo, es la forma de actuar las radiaciones en vegetales y animales. Son interesantes los fenómenos que en este aspecto se van conociendo actualmente. Hemos oído cómo utiliza el murciélago las ondas ultrasonoras para localizar sus presas, del mismo modo que se localizan los objetos con el radar. También hemos oído la forma en que determinados animales, por ejemplo la rana, perciben las radiaciones luminosas; pero hay una pregunta que aún no ha tenido contestación: ¿Existen en los seres vivos radiaciones de un tipo desconocido? Quizás habremos de admitir su existencia si nos fijamos en el regreso a su nido de las palomas mensajeras, a veces desde una distancia superior al millar de kilómetros. Es conocido el caso del perro, que llevado en tren o automóvil a una distancia de su casa de varias decenas de kilómetros, regresa junto a su amo recorriendo un camino que no conoce. ¿Cuál es la radiación que en un momento determinado hace que se reúnan en una sola bandada las aves de la misma especie que habitan una extensa comarca, para emprender juntas el vuelo a lejanas tierras, en busca de otros climas, guiadas en algunos casos por un ave de otra especie? ¿Cómo se orientan estas aves en su vuelo? Es posible que algún día se conozca la naturaleza de estas radiaciones y puedan ser detectadas y medidas, determinando su origen y las leyes de su propagación, y estableciendo al fin una teoría matemática de las ondas biológicas, en la misma forma que ahora está establecida la de las electromagnéticas y de las sonoras.

¿Se llegará a construir una Biología matemática? Parece que esto, en forma de una teoría matemática de los fenómenos netamente biológicos, ofrece dificultades casi insuperables; pero ante los descubrimientos logrados en otras ramas de las ciencias de la Naturaleza, hemos de ser optimistas, y pensar que el Creador, que ha guiado al espíritu humano hasta lograr tan insospechadas conquistas en el campo de la Física, nos permitirá alguna vez levantar el velo que hasta hoy ha permanecido cerrado, y comenzar a penetrar en el maravilloso misterio de la vida.

SOBRE LOS SISTEMAS L QUE REPRESENTAN UN OPERADOR COMPLETAMENTE CONTINUO

p o r

A N T O N I O P L A N S

(Presentado en el Congreso Luso-español para el Progreso
de las Ciencias, Oporto, 1962)

1. Sea A un operador lineal acotado, definido en el espacio de Hilbert separable real H , es decir, su dominio de existencia $D_A = H$. Con Δ_A designaremos su dominio de valores.

Es sabido [1]* que la condición necesaria y suficiente para que A sea completamente continuo es que Δ_A no contenga ninguna variedad lineal cerrada de infinitas dimensiones.

Consideremos A acotado y biunívoco, no completamente continuo y con Δ_A no cerrado.

a. A subordina un operador A_1 con Δ_{A_1} cerrado.

Es inmediato, puesto que por hipótesis existen variedades lineales cerradas contenidas en Δ_A .

Vamos a dar una demostración en forma constructiva. Tiene que existir un sistema heterogonol $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n, \dots$ tal que la sucesión homóloga $A\mathbf{a}_n$ verifique: $\|A\mathbf{a}_n\| > m > 0$ ($n = 1, 2, \dots$). Pero $\mathbf{a}_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \mathbf{o}$, luego $A\mathbf{a}_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \mathbf{o}$, de donde resulta la existencia [2] de un sistema heterogonol parcial $A\mathbf{a}_{p_n}$. Por consiguiente, A hace corresponder los sistemas heterogonales $\mathbf{a}_{p_n}, A\mathbf{a}_{p_n}$, luego subordina entre $V = [\mathbf{a}_{p_1}, \dots, \mathbf{a}_{p_n}, \dots]$ y $V' = [A\mathbf{a}_1, \dots, A\mathbf{a}_{p_1}, \dots]$ un operador A_1 del tipo requerido.

b. A subordina un operador completamente continuo.

Existe en Δ_A una sucesión de vectores $\mathbf{y}_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \mathbf{o}$ tal que $A^{-1} \mathbf{y}_n$ no converge a \mathbf{o} , $n \rightarrow \infty$. Sea $\mathbf{x}_n = A^{-1} \mathbf{y}_n$. Podemos suponer $\|\mathbf{x}_n\| > m > 0$, $\frac{1}{\|\mathbf{x}_n\|} < \frac{1}{m} < \infty$, $A \frac{\mathbf{x}_n}{\|\mathbf{x}_n\|} = \frac{1}{\|\mathbf{x}_n\|} \mathbf{y}_n$, $\left\| A \frac{\mathbf{x}_n}{\|\mathbf{x}_n\|} \right\| = \frac{1}{\|\mathbf{x}_n\|} \|\mathbf{y}_n\| < \frac{1}{m} \|\mathbf{y}_n\|$, luego $A \frac{\mathbf{x}_n}{\|\mathbf{x}_n\|} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \mathbf{o}$. Existe, pues, una sucesión de vectores unitarios \mathbf{a}_n tales que $A\mathbf{a}_n \rightarrow \mathbf{o}$. Existe una sucesión parcial $\mathbf{a}_{p_n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \mathbf{o}$. Luego también otra sucesión parcial $\{\mathbf{a}_{q_n}\} \subset \{\mathbf{a}_{p_n}\}$ [2] que forma un sistema heterogonol, y para el cual

* Los números entre corchetes se refieren a la nota bibliográfica.

$\|Aa_n\| \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$. Finalmente, existe un sistema parcial $\{a_s\} \subset \{a_n\}$ tal que $\sum_1^\infty \|Aa_{s_n}\|^2 < \infty$, lo que implica que el operador subordinado por A entre $[a_{s_1}, a_{s_2}, \dots, a_{s_n}, \dots]$ y $[Aa_{s_1}, Aa_{s_2}, \dots, Aa_{s_n}, \dots]$ es de doble norma finita, luego completamente continuo.

2. Sea A acotado y biunívoco, A^{-1} no acotado. A^{-1} no es angularmente continuo.

Por lo dicho más arriba, A subordina un operador completamente continuo. Sea pues $a_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$, $\|a_n\| = 1$, tal que $Aa_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$. Sea $y \in \Delta_A$, $y \neq 0$. Sea r' el rayo representado por y , r el representado por $A^{-1}y$. Sea r_n ($n = 1, 2, \dots$) la sucesión de rayos representados por $A^{-1}y + a_n$, entonces $\alpha(r_n, r) > \theta > 0$ ($n = 1, 2, \dots$), para un cierto valor de θ , y por otra parte $\alpha(r'_n; r') \rightarrow 0$, donde r'_n es el rayo representado por $y + Aa_n$.

3. La condición necesaria y suficiente para que A , acotado y biunívoco, tenga inverso A^{-1} acotado, es que A^{-1} sea angularmente continuo.

Que es suficiente, es inmediato por 2. Y es también necesaria por la continuidad angular de todo operador acotado.

4. Sea A acotado. Es condición necesaria y suficiente para que A sea completamente continuo que

$$Au \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0,$$

para todo sistema u_n ortonormal ($n = 1, 2, \dots$).

Que es necesario es inmediato. Veamos que es suficiente.

Tomemos un sistema a_n ($n = 1, 2, \dots$) heterogonol fuerte [3]. Al aplicar el proceso de ortogonalización de Schmidt, resulta fácilmente

$$Aa_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0.$$

Sea ahora x_n doblemente acotado ($0 < m < \|x_n\| < M < \infty$), y $x_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$. Entonces.

$$Ax_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0.$$

Pues supongamos que no fuera así. Entonces existiría x_{p_n} : $\|Ax_{p_n}\| > \varepsilon > 0$ ($n = 1, 2, \dots$). Existe una sucesión parcial $\{x_{q_n}\} \subset \{x_{p_n}\}$ ($n = 1, 2, \dots$) que forma un sistema heterogonol fuerte [3], luego por lo anterior $Ax_{q_n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$, lo que es absurdo. En general, si $x_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$, $Ax_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$. Pues si $\|Ax_{p_n}\| > \varepsilon > 0$ ($n = 1, 2, \dots$), la sucesión $x_{p_n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$ y es doblemente acotada, luego por lo anterior $Ax_{p_n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$, lo que es absurdo.

A es completamente continuo.

5. Sea una sucesión de rayos $r_n \rightarrow r \Leftrightarrow \mathbf{a}_n \in r_n, \mathbf{a}_n \rightarrow \mathbf{a} \neq \mathbf{0}, \mathbf{a} \in r$, (v. [5]).

La condición necesaria y suficiente para que $\lambda_n \mathbf{a}_n$ ($n = 1, 2, \dots$) sea un sistema L (v. [4]), es decir, para que la matriz

$$\|\lambda_1 \mathbf{a}_1 \ \lambda_2 \mathbf{a}_2 \ \dots \ \lambda_n \mathbf{a}_n \ \dots\| \quad (1)$$

sea acotada (referido H a un sistema onc), es

$$\sum_{n=1}^{\infty} \|\lambda_n \mathbf{a}_n\|^2 < \infty,$$

o lo que es equivalente, que el operador representado por (1) sea de doble norma finita.

Que la condición es suficiente, es evidente.

Veamos que es necesaria. Pues si $\lambda_n \mathbf{a}_n$ es un sistema L , se verificará (v. [4]):

$$\sum_{n=1}^{\infty} (\lambda_n \mathbf{a}_n, \mathbf{x})^2 < \infty,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 (\mathbf{a}_n, \mathbf{x})^2 < \infty.$$

Tomemos $\mathbf{x} \in H$ no ortogonal a \mathbf{a} , $(\mathbf{a}_n, \mathbf{x}) \rightarrow (\mathbf{a}, \mathbf{x}) \neq 0$. Luego la convergencia de la serie anterior equivale a la de la serie

$$\sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2,$$

y ésta converge al mismo tiempo que

$$\sum_{n=1}^{\infty} \|\lambda_n \mathbf{a}_n\|^2,$$

como queríamos demostrar.

Observación. — Si un sistema $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n, \dots$ es heterogonol en dirección [1], la condición necesaria y suficiente para que el operador representado por

$$\|\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n, \dots\|$$

sea completamente continuo, es

$$\|\mathbf{a}_n\| \rightarrow 0.$$

6. Dado A completamente continuo, es fácil construir un sistema heterogonol de rayos r_n , cuya sucesión homóloga r'_n converja fuertemente a un cierto rayo:

$$r'_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} r'.$$

Basta aplicar reiteradamente $\mathbf{a}_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \mathbf{a}$, $A\mathbf{a}_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} A\mathbf{a}$ con $\alpha(\mathbf{a}_n, \mathbf{a}) > \theta > 0$; θ puede elegirse tan próximo a $\frac{\pi}{2}$ como se quiera, tomando $\|\mathbf{a}_n - \mathbf{a}\|$ suficientemente grande.

Si se puede conseguir $[r_1, r_2, \dots, r_n, \dots] = H$, entonces A tiene que ser de doble norma finita (v. 5).

7. Sistema L representante de un operador completamente continuo.

Sea

$$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n, \dots$$

el sistema en cuestión. Sean $r_1, r_2, \dots, r_n, \dots$ los rayos correspondientes.

Al tener en cuenta lo visto hasta ahora, resulta que \mathbf{a}_n consta de:

a) Sucesiones parciales \mathbf{a}_{in} ($n = 1, 2, \dots$) heterogonales en dirección, tales que

$$\|\mathbf{a}_{in}\| \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0. \quad (i = 1, 2, \dots)$$

b) Sucesiones parciales \mathbf{a}_{jn} ($n = 1, 2, \dots$) cuyos rayos $r_{jn} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} r_j$ ($j = 1, 2, \dots$).

Se cumple la condición

$$\sum_{n=1}^{\infty} \|\mathbf{a}_{jn}\|^2 < \infty.$$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. DEXMIER: Étude sur les variétés et les Opérateurs de Julia, avec quelques applications. Bull. Soc. Math. France, 77, 11-101 (1949).
- [2] A. PLANS: Zerlegung von Folgen im Hilbertraum in Heterogonalsysteme. Arch. der Math., 10, 304-306 (1959).
- [3] A. PLANS: Propiedades angulares de los sistemas heterogonales. Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza, XV (1959).
- [4] G. JULIA: Introduction mathématique aux théories quantiques. 2.^a Parte. Cahiers scientifiques, XIX (1955).
- [5] A. PLANS: Propiedades angulares de la convergencia en el espacio de Hilbert. Revista Matemática Hispano-Americana, 4.^a Serie, XXI, núms. 3-4 (1961).

SOBRE LA CONVERGENCIA DEBIL EN EL ESPACIO DE HILBERT

p o r

A N T O N I O P L A N S

(Comunicación al XXVII Congreso Luso-español para el progreso
de las Ciencias, Bilbao, 1964)

§ 1

Consideramos el espacio de Hilbert separable real H .

Sea una sucesión de rayos r_n ($n = 1, 2, \dots$) convergente débilmente al rayo $r: r_n \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} r$ (v. [2]*). Por definición, esto equivale a la existencia de un representante $\mathbf{a}_n \in r_n$ ($n = 1, 2, \dots$), $\mathbf{a}_n \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} \mathbf{a} \neq \mathbf{o}$, $\mathbf{a} \in r$. Existe la fórmula, siempre válida:

$$\overline{\lim} |\cos \varphi_n| = \frac{|(\mathbf{c}, \mathbf{a})|}{\|\mathbf{c}\| \cdot \underline{\lim} \|\mathbf{a}_n\|}, \quad (1)$$

donde $\varphi = \alpha(\mathbf{c}, \mathbf{a}_n)$ y \mathbf{c} es un vector fijo cualquiera, no nulo, de H . Obsérvese que, como $\underline{\lim} \|\mathbf{a}_n\| \geq \|\mathbf{a}\| \Rightarrow \underline{\lim} \|\mathbf{a}_n\| > 0$.

El máximo del segundo miembro de (1) lo da precisamente el rayo límite r , representado por el vector \mathbf{a} . Pues es sabido que

$$\begin{aligned} \|\mathbf{a}\| \cdot \|\mathbf{c}\| &\geq |(\mathbf{c}, \mathbf{a})|, \\ \Leftrightarrow \|\mathbf{a}\| &\geq \frac{|(\mathbf{c}, \mathbf{a})|}{\|\mathbf{c}\|}, \\ \Leftrightarrow \frac{\|\mathbf{a}\|}{\underline{\lim} \|\mathbf{a}_n\|} &\geq \frac{|(\mathbf{c}, \mathbf{a})|}{\|\mathbf{c}\| \cdot \underline{\lim} \|\mathbf{a}_n\|}. \end{aligned}$$

Además sólo se alcanza este máximo en el rayo r . Pues

$$\frac{|(\mathbf{c}, \mathbf{a})|}{\|\mathbf{c}\| \cdot \underline{\lim} \|\mathbf{a}_n\|} = \frac{\|\mathbf{a}\|}{\underline{\lim} \|\mathbf{a}_n\|}$$

es lo mismo que poner

$$|(\mathbf{c}, \mathbf{a})| = \|\mathbf{c}\| \cdot \|\mathbf{a}\|,$$

lo que indica que \mathbf{a} y \mathbf{c} determinan el mismo rayo, $\mathbf{c} \in r$ (v. [1]).

* Los números entre corchetes se refieren a la nota bibliográfica.

Existen sucesiones de rayos r_n , como es fácil constatar, para las que hay un rayo único r que da el mínimo de $\lim \alpha(s, r_n)$, sin que r_n converja débilmente a ningún rayo. Luego dicha condición por sí sola, no caracteriza la convergencia débil de r_n a r . Es presumible que para ello bastará extenderla a toda sucesión parcial. Así es, en efecto, como veremos más adelante.

§ 2

Lema. — Sea r_n ($n = 1, 2, \dots$) una sucesión de rayos, y s un rayo, verificando

$$\alpha(s, r_n) < \theta < \frac{\pi}{2} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (2)$$

Existe entonces una sucesión parcial r_{p_n} convergente débilmente a un rayo r no ortogonal a s .

Demostración: la sucesión r_n no converge débilmente a o . Luego debe existir un rayo de acumulación débil, sea r (v. [3], es decir, existe una sucesión parcial $r_{q_n} \rightarrow r$. Esta a su vez contiene otra r_{p_n} , con representante

$$a_{p_n}, \|a_{p_n}\| = 1, \quad a_{p_n} \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} a \in r, \quad 0 < \|a\| \leq 1.$$

Tomemos un representante $b \in s$, $\|b\| = 1$. Se verifica

$$(b, a_{p_n}) \rightarrow (b, a),$$

$$\cos \alpha(s, r_{p_n}) \rightarrow \|a\| \cdot \cos \alpha(s, r),$$

pero, por (2)

$$\cos \alpha(s, r_{p_n}) > \theta > 0,$$

luego

$$\|a\| \cdot \cos \alpha(s, r) \geq \cos \theta > 0,$$

$$\cos \alpha(s, r) > 0$$

como queríamos demostrar.

Teorema. — Sea una sucesión de rayos r_n ($n = 1, 2, \dots$), débilmente compacta, con un solo rayo de acumulación débil r . Entonces

$$r_n \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} r. \quad (3)$$

Demostración: vamos a probar, por reducción al absurdo, que se cumplen las condiciones necesarias y suficientes 1. y 2. (v. [2]).

Supongamos que no se cumple 1. — Entonces, para un cierto rayo $s \perp r$, existe una sucesión parcial r_{p_n} tal que

$$\alpha(r_{p_n}, s) < \theta < \frac{\pi}{2}.$$

Luego, por el lema anterior, existirá nuevamente una sucesión parcial $\{r_{q_n}\} \subset \{r_{p_n}\}$, convergente débilmente a un rayo r' no perpendicular a s . No pueden, pues, coincidir r' y r , lo que contradice la hipótesis.

Por consiguiente, ha de cumplirse la condición 1.

Supongamos ahora que no se cumple 2. — Entonces, por ejemplo, para el mismo r se verificará

$$\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \alpha(r_n, r) = \frac{\pi}{2}.$$

Luego existe una sucesión parcial $\{r_{s_n}\} \subset \{r_n\}$, tal que

$$\alpha(r_{s_n}, r) \rightarrow \frac{\pi}{2},$$

de donde

$$r_{s_n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0,$$

lo que también contradice la hipótesis.

s. q. d.

De todo lo anterior se desprende el siguiente

Teorema 2. — La condición necesaria y suficiente para que

$$r_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} r,$$

es que, para toda sucesión parcial r_{p_n} (en particular, para la sucesión r_n completa), r sea el único rayo que da el mínimo de

$$\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \alpha(r_{p_n}, s), \quad (4)$$

al recorrer s el espacio de los rayos de H .

Demostración: la condición es evidentemente necesaria, de acuerdo con § 1. Veamos que es suficiente. Desde luego, no puede verificarse $r_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$, pues entonces para cualquier rayo s y cualquier sucesión parcial r_{p_n} , $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \alpha(r_{p_n}, s) = \frac{\pi}{2}$. Por tanto, existe un rayo de acumulación débil, sea r .

Tiene que ser único, pues si existiera otro $r' \neq r$, existirían sendas sucesiones parciales $r_{a_n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} r$, $r_{a'_n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} r'$. Y para $r_{a_n}, r_{a'_n}$, el mínimo de (4) sería alcanzado en rayos distintos $s = r$ y $s = r'$ respectivamente.

Demostrada la unicidad del rayo r de acumulación débil, y dada la compacidad débil de la sucesión propuesta r_n , estamos en las condiciones del teorema 1. s. q. d.

De aquí resulta que, al considerar la métrica angular del espacio de los rayos de H , $r_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} r$ significa que r es el único rayo "más próximo" a cualquier sucesión parcial r_{p_n} de r_n ($n = 1, 2, \dots$).

En lugar de considerar $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \alpha(r_n, s)$, podríamos estudiar $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \alpha(r_{p_n}, s)$. Entonces $r_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} r \Leftrightarrow r$ es el único rayo que da el mínimo de $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \alpha(r_{p_n}, s)$, para cualquier sucesión parcial r_{p_n} de r_n ($n = 1, 2, \dots$).

§ 3

1. Sea una sucesión de rayos $r_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} r \Leftrightarrow a_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} a$, $a_n \in r_n$, $a \in r$, $a \neq o$.
 Impongamos la condición de la convergencia de la sucesión

$$\alpha(s, r_n)$$

para $n \rightarrow \infty$, cualquiera que sea el rayo $s \subset H$.

Resulta inmediatamente que esto equivale a la convergencia de $\|a_n\|$, $n \rightarrow \infty$. En particular, $\|a_n\| = \text{constante}$. Obtenemos así una clase de sucesiones débilmente convergentes de rayos r_n ($n = 1, 2, \dots$) con significado geométrico claro. Y cualquier sucesión $r_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} r$, por la doble acotación del representante a_n , es reunión de tales sucesiones. Vienen a ser éstas como sucesiones débilmente convergentes elementales. Al aplicar a ellas el teorema 2, tendremos que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha(s, r_n) \tag{5}$$

alcanza su mínimo en y solamente en $s = r$. Vemos que r es el rayo de H más próximo a r_n ($n = 1, 2, \dots$), al considerar (5) como distancia angular de la sucesión r_n ($n = 1, 2, \dots$) a s . De acuerdo con el teorema 2, recíprocamente, si r_n ($n = 1, 2, \dots$) es tal que (5) existe para todo rayo s de H , y alcanza su mínimo sólo en un rayo $s = r$, entonces $r_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} r$.

2. Consideremos ahora el caso particular $r_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} r$ con $a_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} a$, $a_n \in r_n$, $a \in r$, $\|a_n\| = 1$, $\|a\| < 1$ (excluimos el caso de la convergencia fuerte).

Tenemos:

$$(a_1, a_n) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} (a_1, a)$$

$$(a_2, a_n) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} (a_2, a)$$

.....

$$(a_p, a_n) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} (a_p, a)$$

.....

$$\text{Por otra parte, } \left(a_p, \frac{a}{\|a\|} \right) \xrightarrow{p \rightarrow \infty} \|a\|, \alpha(r_p, r) \xrightarrow{p \rightarrow \infty} \theta = \text{arc cos } \|a\|.$$

Luego se pueden construir sucesiones parciales, tales como la sucesión

$$r_{p_1}, r_{p_2}, \dots, r_{p_n}, \dots,$$

en la que

$$\alpha(r_{p_n}, r_{p_{n+1}}) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \theta,$$

$$\alpha(r_{p_n}, r) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \theta.$$

B I B L I O G R A F I A

- [1] JULIA, G.: *Introduction mathématique aux Théories Quantiques*. Cahiers scientifiques, núm. XIX, 2.^a parte, 1955.
- [2] PLANS, A.: *Propiedades angulares de la convergencia en el Espacio de Hilbert*. Revista Matemática Hispano-americana, 4.^a Serie, T. XXI, págs. 100-109, 1961.
- [3] PLANS, A.: *Propiedades angulares de los sistemas heterogonales*. Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza, T. XV, 1959.

CONSIDERACIONES ACERCA DE LOS POLIGONOS DE ANCHURA AFIN CONSTANTE

p o r

JOSÉ GARAY DE PABLO y FRANCISCO CLAVERA EMPERADOR

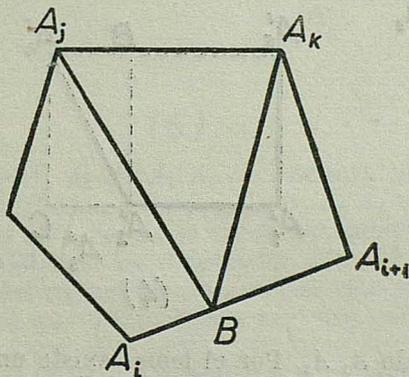
Resumen. — Se sabe (*) que todo polígono regular o transformado afín de uno regular de $3n \pm 1$ lados es de anchura afín constante, y que los de $3n$ lados no lo son. Se trata de estudiar si se verifica el recíproco, que diría que todo polígono de anchura afín constante es transformado afín de un polígono regular de $3n \pm 1$ lados.

El resultado es que dicho recíproco se cumple para el cuadrilátero y para el pentágono, pero se han encontrado un exágono y un eptágono no transformado afín de un eptágono regular, que tienen anchura afín constante, con lo cual se ve que el teorema recíproco no es cierto.

LEMA. — En todo polígono convexo de anchura afín constante, dado A_i , existe un triángulo $A_i A_j A_k$ de anchura máxima tal que L_i^{i+1} es paralelo a d_j^k , siendo L_i^{i+1} el lado que une los vértices A_i, A_{i+1} y d_j^k la diagonal que une los vértices A_j, A_k .

Demostración:

Tomamos un punto $B \in L_i^{i+1} \wedge A_i \neq B \neq A_{i+1}$. En virtud de (*), existe un triángulo de anchura máxima con vértice en B y en vértices del polí-



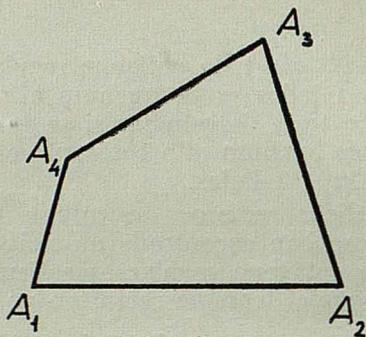
(1)

(*) SANCIO SAN ROMÁN, J.: *Polígonos de anchura afín constante*. Actas de la IV Reunión de mat. españoles, Salamaca, 1964.

gono. Sea tal triángulo $B A_i A_k$. Entonces, si d_j^k no es paralelo a L_i^{i+1} , $A_i A_j A_k$ ó $A_{i+1} A_j A_k$ tendrían área mayor que $B A_i A_k$ contra lo supuesto. Luego d_j^k paralelo a L_i^{i+1} y por tanto área $A_i A_j A_k = \text{área } B A_i A_k$, que es máxima. Luego el triángulo $A_i A_j A_k$ verifica el lema.

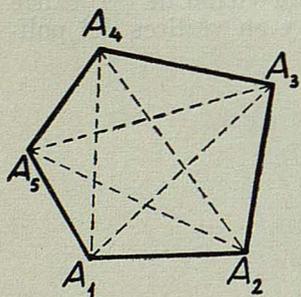
CASO DEL CUADRILÁTERO. — Veamos que se verifica el recíproco.

Sea el cuadrilátero $A_1 A_2 A_3 A_4$. En virtud del lema, existe una diagonal paralela a $A_1 A_2$. Es inmediato que dicha diagonal ha de ser $A_3 A_4$. Luego $A_1 A_2$ es paralelo a $A_3 A_4$. Análogamente se ve que $A_1 A_4$ es paralelo a $A_2 A_3$. Luego el cuadrilátero $A_1 A_2 A_3 A_4$ es un paralelogramo, que es transformado afín de un cuadrado.

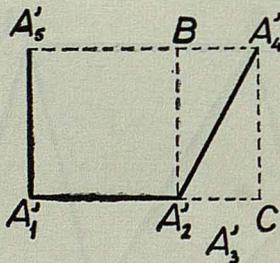


(2)

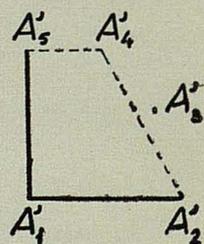
CASO DEL PENTÁGONO. — Veamos que también se verifica el recíproco.



(3)



(4)



(5)

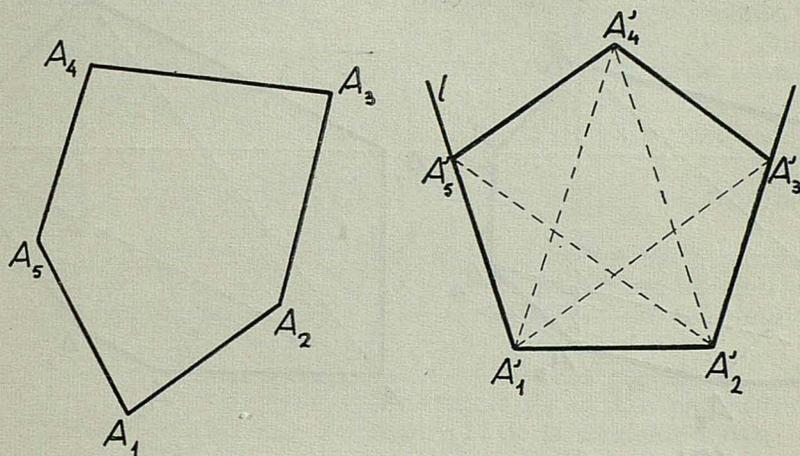
Consideremos el lado $A_1 A_2$. Por el lema, existe una diagonal paralela a $A_1 A_2$. Sólo pueden serlo $A_4 A_5$; $A_3 A_1$; $A_3 A_5$. Veamos que ha de ser $A_3 A_5$. Elegimos una afinidad que transforma el triángulo $A_1 A_2 A_5$ en triángulo rectángulo isósceles con el ángulo recto en A_1 , con lo cual el pentágono transformado será de esta forma (4).

Por conservar el paralelismo una afinidad, es $A'_1 A'_2$ paralelo a $A'_4 A'_5$.

Veamos primero que A_4' debe estar situado a la derecha de B y no coincide con B ; supongamos lo contrario: Sea pues el pentágono de la figura 5. Por la convexidad del polígono, el vértice A_3' debe estar a la derecha del segmento $A_2' A_4'$, con lo que el triángulo $A_1' A_3' A_5'$ será de área mayor que el triángulo $A_1' A_4' A_5'$ que era máximo. El mismo razonamiento puede hacerse para ver que A_4' es distinto de B . Luego A_4' está a la derecha de B , tal como se indica en la figura 4. En dicha figura, veamos que A_3' está situado en el interior del triángulo $A_2' A_4' C$ ó sobre el lado $A_4' C$ del mismo; si no fuese así, el triángulo $A_1' A_3' A_5'$ sería mayor en área que el $A_1' A_4' A_5'$. Entonces el lado $A_2' A_3'$ necesariamente contiene puntos en el interior del triángulo $A_2' A_4' C$ y estos puntos determinan triángulos de área menor que el triángulo $A_1' A_4' A_5'$.

Queda probado, pues, que $A_1 A_2$ no es paralelo a $A_4 A_5$. Análogamente se vería que $A_1 A_2$ no es paralelo a $A_3 A_4$. Por tanto ha de ser $A_1 A_2$ paralelo a $A_3 A_5$. Por consiguiente, toda diagonal propia es paralela al lado del pentágono no cortado por ella.

Veamos ahora, con esta propiedad, que todo pentágono de anchura afín constante es transformado afín de un pentágono regular.



(6)

Sea el pentágono $A_1 A_2 A_3 A_4 A_5$ de anchura afín constante. Elegimos una afinidad que transforma el triángulo $A_1 A_2 A_4$ en el $A_1' A_2' A_4'$ isósceles con ángulo en A_4' de 36° . Según el resultado anterior, los lados L_2^3 , L_1^5 y L_1^2 han de ser paralelos a las diagonales d_1^4 , d_2^4 y d_3^5 respectivamente. También se deduce del razonamiento anterior que el triángulo $A_1' A_3' A_5'$ es de área máxima, área que queda fijada por otra parte mediante la afinidad elegida. Es fácil observar que puntos distintos de l tomados como A_5' dan áreas distintas para el triángulo anterior y por tanto de la unicidad del área se deduce la unicidad de A_5' sobre l . Como el pentágono regular construido en la figura es de anchura afín constante, se deduce de la unicidad que será el transformado afín del $A_1 A_2 A_3 A_4 A_5$. Mediante la afinidad inversa, vemos pues, que todo pentágono de anchura constante es transformado afín de un pentágono regular.

CASOS DEL EXÁGONO Y DEL EPTÁGONO. — Veamos un exágono y un eptágono no transformados de polígonos regulares de anchura afín constante.

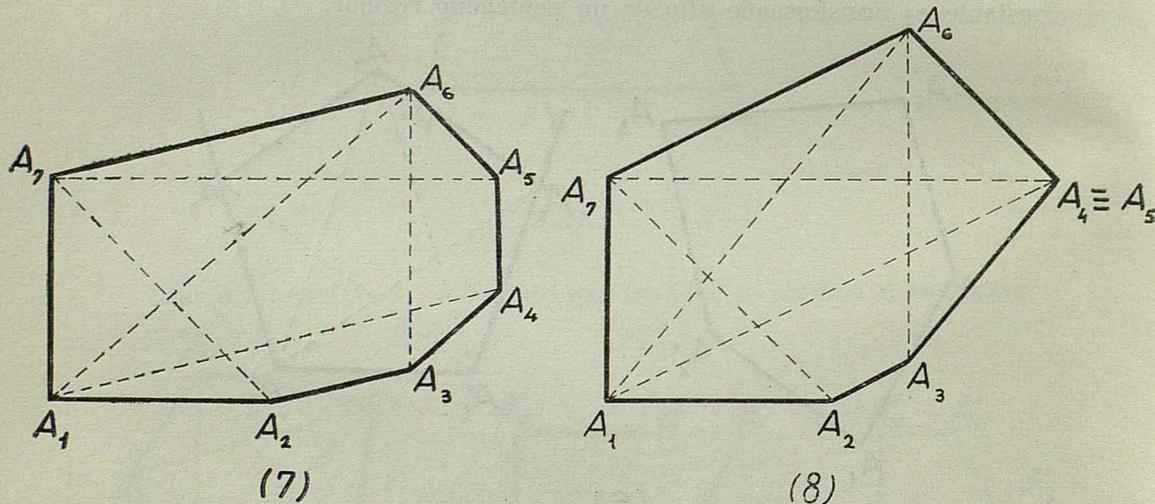
Se ha encontrado que los eptágonos cuyos vértices tienen las siguientes coordenadas:

$$A_1 (0, 0); A_2 (1, 0); A_3 \left(\frac{L}{m+1}, \frac{m(L-1)-m^2}{m+1} \right); A_4 (L, mL); A_5 (L, 1);$$

$$A_6 \left(\frac{L}{m+1}, \frac{mL+m+1}{m+1} \right); A_7 (0, 1), \text{ donde } L > 1, 0 < m < \frac{1}{L}, \text{ son de anchura afín constante y no transformados de eptágonos regulares.}$$

En la figura 7 se representa el eptágono correspondiente a los valores, $L = 2, m = \frac{1}{4}$. Haciendo $m = \frac{1}{L}$ el eptágono se convierte en un exágono de anchura afín constante.

En la figura 8 se representa el exágono correspondiente a $L = 2$.



Seminario Matemático "García de Galdeano"

Facultad de Ciencias de Zaragoza.

EL FACTOR DE DIFUSION TERMICA EN MOLECULAS POLIATOMICAS

p o r

J . M . SAVIRÓN

Cátedra de Optica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza

Estudiamos en forma dimensional la dependencia del factor de difusión térmica de las masas y momentos de inercia principales para moléculas poliatómicas, particularmente para el caso de moléculas tetraédricas.

Para ellas adoptamos un modelo molecular consistente en un tetraedro regular con cuatro masas distintas m_i , situadas en los cuatro vértices, A_i , del tetraedro y una masa m situada en el centro geométrico del mismo.

El comportamiento dinámico de una molécula del tipo descrito queda definido especificando para ellas los siguientes parámetros: 1.º Para moléculas tetraédricas, l , lado del tetraedro, fija su configuración geométrica.

2.º La masa molecular M , y las tres coordenadas (s_1, s_2, s_3) referidas al centro geométrico, del c. d. g. caracterizan la dinámica de traslación de la molécula.

3.º Los tres momentos de inercia respecto a G , I_a, I_b e I_c fijan la dinámica de rotación del sistema.

Para una mezcla binaria estos parámetros deberían darse para ambas especies moleculares, añadiendo además las características de mezcla, que pueden especificarse dando, $c_{12} = c_1 - c_2$ diferencia de concentraciones molares.

La falta de energía característica en las moléculas rígidas, que estudiamos, elimina la dependencia de la temperatura de α_{12} . Los parámetros 1) a 3) vamos a darlos, siguiendo a Waldman [1] de la siguiente forma:

$$1.º \quad \mu_{12} = (M_1 - M_2)/(M_1 + M_2)$$

$$2.º \quad \rho_{12} = (l_1 - l_2)/(l_1 + l_2) = (r_1 - r_2)/(r_1 + r_2)$$

r = radio del tetraedro

$$3.º \quad c_{12} = c_1 - c_2$$

$$4.º \quad \sigma_i^{(1)} = s_i^{(1)}/r_1 \quad \sigma_i^{(2)} = s_i^{(2)}/r_2$$

$$5.º \quad \theta_{A_i}^{(1)} = I_{A_i}^{(1)}/M_1 r_1^2 \quad \theta_{A_i}^{(2)} = I_{A_i}^{(2)}/M_2 r_2^2 \quad I_{A_i}^{(i)} = I_A^{(i)}, I_B^{(i)}, I_C^{(i)}$$

para $i = 1, 2, 3, \dots$ ($i = 1, 2$)

Entonces podemos escribir:

$$\alpha_{12} = f(\mu_{12}, \rho_{12}, c_{12}, \sigma_1^{(1)}, \sigma_1^{(2)}, \dots, \sigma_2^{(1)}, \sigma_2^{(2)}, \dots, \theta_{A_1}^{(1)} \theta_{A_2}^{(1)}, \dots, \theta_{A_1}^{(2)} \theta_{A_2}^{(2)}, \dots) \quad (1)$$

Desarrollando en serie de Taylor en el origen obtenemos:

$$\begin{aligned} \alpha_{12} = & \frac{\partial f}{\partial \mu_{12}} \mu_{12} + \frac{\partial f}{\partial \rho_{12}} \rho_{12} + \frac{\partial f}{\partial c_{12}} c_{12} + \sum_i \frac{\partial f}{\partial \sigma_i^{(1)}} \sigma_i^{(1)} + \\ & + \sum_i \frac{\partial f}{\partial \sigma_i^{(2)}} \sigma_i^{(2)} + \sum_i \frac{\partial f}{\partial \theta_{A_i}^{(1)}} \theta_{A_i}^{(1)} + \sum_i \frac{\partial f}{\partial \theta_{A_i}^{(2)}} \theta_{A_i}^{(2)} \end{aligned} \quad (2)$$

toda vez que

$$f(0, 0, \dots, 0) = 0.$$

Teniendo en cuenta que $\alpha_{12} = -\alpha_{21}$

$$f(c_{12}, \mu_{12}, \rho_{12}, [\theta], [\sigma]) = -f(c_{12}, -\mu_{12}, -\rho_{12}, [\theta], [\sigma]) \quad (3)$$

y como para una sola especie molecular:

$$c_{12} \neq 0 \quad \mu_{12} = 0 \quad \rho_{12} = 0 \quad \sigma_i^{(1)} = \sigma_i^{(2)} \neq 0 \quad \theta_{A_i}^{(1)} = \theta_{A_i}^{(2)} \neq 0 \quad i = 1, 2, 3$$

Se tiene:

$$\alpha_{11} = f(c_{12}, 0, 0, [\sigma_i^{(1)}] [\sigma_i^{(1)}] [\theta_{A_i}^{(1)}] [\theta_{A_i}^{(2)}]) = 0 \quad (4)$$

o bien:

$$\begin{aligned} \alpha_{11} = & \frac{\partial f}{\partial c_{12}} c_{12} + \sum_i \frac{\partial f}{\partial \sigma_i^{(1)}} \sigma_i^{(1)} + \sum_i \frac{\partial f}{\partial \sigma_i^{(2)}} \sigma_i^{(1)} + \\ & + \sum_i \frac{\partial f}{\partial \theta_{A_i}^{(1)}} \theta_{A_i}^{(1)} + \sum_i \frac{\partial f}{\partial \theta_{A_i}^{(2)}} \theta_{A_i}^{(1)} = 0; \end{aligned} \quad (5)$$

obtenido por sustitución en (2) de las condiciones de nuestro caso.

Como (5) se debe cumplir cualquiera que sea la especie molecular en estudio, en ella deben anularse todos los coeficientes.

Se obtiene entonces:

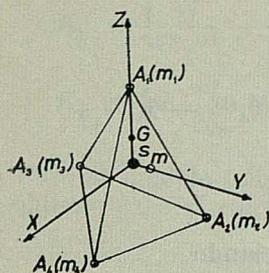
$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial c_{12}} = 0 \quad \frac{\partial f}{\partial \sigma_i^{(1)}} = -\frac{\partial f}{\partial \sigma_i^{(2)}} \quad i = 1, 2, 3 \\ \frac{\partial f}{\partial \theta_{A_i}^{(1)}} = -\frac{\partial f}{\partial \theta_{A_i}^{(2)}} \quad \frac{\partial f}{\partial \theta_{B_i}^{(1)}} = -\frac{\partial f}{\partial \theta_{B_i}^{(2)}} \quad \frac{\partial f}{\partial \theta_{C_i}^{(1)}} = -\frac{\partial f}{\partial \theta_{C_i}^{(2)}}; \end{aligned} \quad (6)$$

con lo cual, suponiendo que las diferencias entre los $\theta_{A_i}^{(j)}$ y los $\sigma_{(i)}^{(j)}$ no son grandes pueden escribirse las (1) y (2) así:

$$\begin{aligned} \alpha_{12} = & \frac{\partial f}{\partial \mu_{12}} \mu_{12} + \frac{\partial f}{\partial \rho_{12}} \rho_{12} + \sum_i \frac{\partial f}{\partial \sigma_i^{(1)}} (\sigma_i^{(1)} - \sigma_i^{(2)}) + \\ & + \sum_i \frac{\partial f}{\partial \theta_{A_i}^{(1)}} (\theta_{A_i}^{(1)} - \theta_{A_i}^{(2)}). \end{aligned} \quad (7)$$

PARTICULARIZACION DEL PROBLEMA A MOLECULAS CON SIMETRIA TERNARIA

Supongamos una distribución de masas como la de la figura, con ellos conseguiremos que el centro de gravedad esté situado en el eje de simetría ternaria y puede representarse por una única coordenada. También el elipsoide central de inercia es simétrico y los momentos principales perpendiculares al eje de simetría son iguales. Tendremos



$$I_B = I_C \neq I_A$$

Para una molécula tal, las coordenadas de G y momentos de inercia son: (ver figura I)

FIG. I. — En nuestro caso $m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = m$

$$G(0, 0, s) \quad s = r \frac{m_1 - m_2}{M} \quad r = l \sqrt{6/4}$$

$$M = m_1 + 3 m_2 + m$$

$$I_A = \frac{8 m_2 r^2}{3} \quad I_B = I_C = \frac{r^2}{3} 5 m_2 + 3 m_1 - \frac{3 (m_1 - m_2)^2}{M} \quad (8)$$

Vamos a obtener ahora unas relaciones importantes. Eliminando m_1 y m_2 entre las tres ecuaciones anteriores se obtiene:

$$I_B = I_A + r s M - M^2 \quad (9)$$

que puede resolverse para s dando:

$$s = \frac{r}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{r}{2}\right)^2 + \frac{\Delta I}{M}}, \quad (10)$$

$$\Delta I = I_A - I_B \quad (11)$$

Se desecha la solución correspondiente al signo más porque para $\Delta I = 0$ da el centro de gravedad en uno de los vértices del tetraedro.

Elevando al cuadrado (10) y haciendo la sustitución $\sigma = s/r$ se obtiene para σ la ecuación

$$\sigma^2 - \sigma - \Delta \theta = 0 \quad (12)$$

con

$$\Delta \theta = \frac{\Delta I}{M r^2} = \frac{I_A}{M r^2} - \frac{I_B}{M r^2} = \theta_A - \theta_B$$

CASO DE MOLECULAS ISOTÓPICAS. — Cuando las dos especies son isotópicas $\mathcal{P}_{12} = 0$, puesto que la espectroscopia predice [1], $r_1 = r_2$.

Además $I_B = I_C \neq I_A$, y en nuestro caso el centro de gravedad puede especificarse por una sola coordenada en cada molécula.

Es lógico suponer, que la expresión que da el valor de α_{12} sea simétrica respecto a θ_B y θ_C y por lo tanto:

$$\frac{\partial f}{\partial \theta_B} = \frac{\partial f}{\partial \theta_C}$$

para las dos especies moleculares.

Entonces (7) queda reducida a:

$$\alpha_{12} = \frac{\partial f}{\partial \mu_{12}} \mu_{12} + \frac{\partial f}{\partial \sigma^{(1)}} (\sigma^{(1)} - \sigma^{(2)}) + \frac{\partial f}{\partial \theta_A^{(1)}} (\theta_A^{(1)} - \theta_A^{(2)}) + 2 \frac{\partial f}{\partial \theta_B^{(1)}} (\theta_B^{(1)} - \theta_B^{(2)}) \quad (14)$$

Teniendo en cuenta la expresión (12) y diferenciando

$$\sigma^{(1)} - \sigma^{(2)} = \Delta \theta^{(2)} - \Delta \theta^{(1)}$$

con

$$\sigma^2 \ll \sigma;$$

o bien:

$$\sigma^{(1)} - \sigma^{(2)} = (\theta_B^{(1)} - \theta_B^{(2)}) - (\theta_A^{(1)} - \theta_A^{(2)})$$

que sustituida en (14) da:

$$\alpha_{12} = \frac{\partial f}{\partial \mu_{12}} \mu_{12} + \frac{\partial f}{\partial \sigma^{(1)}} (\theta_B^{(1)} - \theta_B^{(2)}) - \frac{\partial f}{\partial \sigma^{(1)}} (\theta_A^{(1)} - \theta_A^{(2)}) + \frac{\partial f}{\partial \theta_A^{(1)}} (\theta_A^{(1)} - \theta_A^{(2)}) + 2 \frac{\partial f}{\partial \theta_B^{(1)}} (\theta_B^{(1)} - \theta_B^{(2)}) \quad (15)$$

o bien:

$$\alpha_{12} = \frac{\partial f}{\partial \mu_{12}} \mu_{12} + \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma^{(1)}} + \frac{2 \partial f}{\partial \theta_B^{(1)}} \right) (\theta_B^{(1)} - \theta_B^{(2)}) + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta_A^{(1)}} - \frac{\partial f}{\partial \sigma^{(1)}} \right) (\theta_A^{(1)} - \theta_A^{(2)})$$

Usando la aproximación

$$\theta_A^{(1)} - \theta_A^{(2)} = \frac{I_A^{(1)} + I_A^{(2)}}{2 M_1 M_2 r^2} (M_1 + M_2) [I_A^{(12)} - \mu_{12}] \simeq 2 I_A^{(12)} - \mu_{12} \quad (17)$$

en que:

$$I_A^{(12)} = (I_A^{(1)} - I_A^{(2)}) / (I_A^{(1)} + I_A^{(2)}) \quad (18)$$

Análogamente, para I_B :

$$\theta_B^{(1)} - \theta_B^{(2)} \simeq 2 I_B^{(12)} [\mu_{12}] \quad (19)$$

la sustitución de (18) y (19) en (16) da

$$\alpha_{12} = K_m \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} + K_{\theta_A} \frac{I_A^{(1)} + I_A^{(2)}}{I_A^{(1)} - I_A^{(2)}} + K_{\theta_B} \frac{I_B^{(1)} - I_B^{(2)}}{I_B^{(1)} + I_B^{(2)}} \quad (20)$$

en que las constantes valen:

$$\begin{aligned}
 K_m &= \frac{\partial f}{\partial \mu_{12}} - \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma^{(1)}} + \frac{2 \partial f}{\partial \theta_B^{(1)}} \right) 2 I_B^{(1)} - \left(\frac{\partial f}{\partial \theta_A^{(1)}} - \frac{\partial f}{\partial \sigma^{(1)}} \right) 2 I_A^{(1)} \\
 K_{\theta_A} &= \left(\frac{\partial f}{\partial \theta_A^{(1)}} - \frac{\partial f}{\partial \sigma^{(1)}} \right) 2 I_A^{(1)} \\
 K_{\theta_B} &= \left(2 \frac{\partial f}{\partial \theta_B} + \frac{\partial f}{\partial \sigma^{(1)}} \right) 2 I_B^{(1)}
 \end{aligned} \tag{21}$$

Para el modelo más sencillo de interacción, moléculas rígidas esféricas, se obtiene para el valor de α_{12} en una mezcla isotópica

$$\alpha_{12} = \frac{105}{118} \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}$$

expresión que coincide con (20) para $I_A = I_B = I_0$, lo cual justifica la constancia del coeficiente K_m dentro del rango de validez de las hipótesis iniciales.

Para moléculas diatómicas, Watdman [1] ha conseguido interpretar resultados de difusión térmica en las moléculas H_2 HD D_2 HT. Con dos únicas constantes K_m y K_{θ_A} . Los valores de α_{12} para los isótopos del Ar frente a moléculas de CH_4 (K. Clusius) [3], han sido interpretados de la misma forma.

Los resultados de Quintanilla [4] para moléculas poliatómicas (metano) serán tratados en una publicación posterior.

AGRADECIMIENTO

Al Prof. Casas y al Dr. Quintanilla su interés por este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) J. SCHIRDEWAN, A.; KLEMEM U. L.; WALDMANN, Z. f.: *Naturforschung*, 16 a, 133, 1961.
- 2) G. HERZBERG: *Molekülspektren u. Molekülstruktur*, Verlag. Steinkopff, 1939.
- 3) K. CLUSIUS y P. FLUBACHER: *Helv. Chim. Acta.* 41 (2323), 1958.
- 4) M. QUINTANILLA: *Tesis Doctoral*, Zaragoza, 1963.

«NUEVAS APORTACIONES A LA DETERMINACION CUANTITATIVA DE TRAZAS DE ALUMINIO Y CALCIO»*

MANUELA HERRERO LANCINA

ALUMINIO

I. — INTRODUCCION

E. B. Sandell (1), en el capítulo I de su conocida obra, somete a consideración el significado y rango de la palabra "Trazas", hoy tan en uso, para referirse a los microconstituyentes de una muestra (con concentraciones por debajo de 10^{-2} por ciento). De acuerdo con este autor, el antiguo significado de la palabra traza, como una cantidad de un constituyente tan pequeña que o no pueda ser determinada o su determinación no interese, debe ser modificado en el sentido de que lo importante en un "análisis de trazas", no es tanto la determinación de una mínima cantidad de un constituyente —cuya determinación se escapa normalmente al análisis gravimétrico y volumétrico—, como su determinación en presencia de una preponderante cantidad de otras sustancias, las cuales pueden afectar seriamente los procedimientos clásicos de su determinación. Por otro lado, la determinación cuantitativa de estos microconstituyentes con la máxima precisión posible, es materia de gran transcendencia analítica ya que en la mayoría de los casos, estas trazas son responsables del comportamiento y propiedades de las sustancias.

La industria siderúrgica es una prueba fehaciente de lo anteriormente expuesto. Así, B. Lux (2), B. Lux y H. Tannenbergl (3), D. Pohl, E. Roos y E. Scheil (4), y W. Péter e I. Wiesenecker (5), por no citar más que algunos de los trabajos más recientes, demuestran que la inoculación de elementos del grupo II y III del sistema periódico, fundamentalmente magnesio, calcio y aluminio, ejercen una influencia decisiva en la formación del gráfita en las fundiciones grises y nodulares.

La importancia que tienen las adiciones de aluminio al hierro y acero, se deduce con sólo ojear la obra de S. L. Case y K. R. Van Horn, titulada "Aluminio en hierro y aceros" (6), de la que se desprende que las adiciones de aluminio juegan un papel definitivo, primero en la desoxidación, segundo en el control del grano de austenita, tercero en el envejecimiento y por último como elemento aleante dando lugar a una serie de aleaciones, sencillas o complejas, de hierro y aluminio, con propiedades magnéticas de gran interés.

Por tanto, la determinación de microcantidades de aluminio, en presencia del macroconstituyente hierro y en menor escala de otros muchos elementos, es un caso típico de análisis de trazas, de gran importancia, que que se les presenta a los laboratorios de investigación en análisis metalúrgico.

El Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, consecuente con esta orientación, comenzó en 1947 a estudiar la determinación cuantitativa del magnesio en presencia de hierro y otros cationes que interfieren; estos trabajos han dado lugar a las siguientes Tesis Doctorales, L. Serrano Berges (7), y J. I. Cabrera (8).

En noviembre de 1961, la firmante de esta memoria fue encargada del estudio de la determinación cuantitativa del aluminio en hierros y aceros y posteriormente ha ampliado su campo de trabajo al estudio de la determinación de trazas de calcio con posible aplicación a aceros y fundiciones. Estos trabajos y sus conclusiones han culminado en esta Memoria.

II. — DETERMINACION DE TRAZAS DE ALUMINIO POR ESPECTROMETRIA

Los métodos usuales para la determinación de microcantidades de aluminio son espectrofotométricos o colorimétricos y están basados en la formación de lacas, fuertemente coloreadas, con un reactivo orgánico conveniente. La exacta naturaleza de estas "lacas" es incierta y pueden ser interpretadas como complejos internos del aluminio o como hidróxido aluminico coloidal, en el cual, el compuesto orgánico es adsorbido, de cualquier forma, el producto resultante es fuertemente coloreado. La relación estequiométrica entre el aluminio y el colorante viene muy influenciada por las condiciones de trabajo y así, Babko (9), ha hallado que la Alizarina S., a un pH 8,8 da un complejo, conteniendo 3 moles de Alizarina S., por uno de aluminio, y en cambio a un pH 4,7, esta relación es de 2 a 1. Los compuestos aluminio-laca son todos muy poco solubles y forman suspensiones coloidales de mayor o menor estabilidad, ya que el rango de pH al cual se forman es aquel que corresponde a la existencia del aluminio en forma de hidróxido. No obstante, estos inconvenientes, la formación de estas lacas es el método, por hoy, ideal para la determinación del aluminio, pero obliga para obtener resultados reproducibles, a un control cuidadoso del pH, pues la acidez no sólo modifica la estequiometría de la laca, sino también al color del exceso de reactivo. Por otro lado, la velocidad de desarrollo del color y la estabilidad del complejo, varían de un colorante a otro. El caldeo, para acelerar la formación de la laca, exige el empleo de coloides protectores, para estabilizar la suspensión, lo cual crea otra dificultad, además, las sales neutras, que pueden acompañar al problema, también tienen una influencia decisiva en la intensidad del color. Por último, los metales que generalmente acompañan al aluminio, son susceptibles también, de formar lacas coloreadas. Todas estas desventajas, obligan a una revisión cuidadosa de todos los colorantes recomendados en la literatura, antes de decidirse por uno determinado. En contraposición, con estas desventajas, tenemos a nuestro favor la gran sensibilidad de estas reacciones, y la rapidez de estos procedimientos.

La necesidad de encontrar un reactivo orgánico formador de lacas con el aluminio menos influenciado por las condiciones de trabajo ya que nuestro objeto principal es encontrar un procedimiento para la determinación

de aluminio en hierros y aceros, nos ha llevado a una revisión cuidadosa de los distintos reactivos que aparecen en la literatura.

Estos son los siguientes:

A) ALUMINON

(Sal amónica del ácido aurin-tricarboxílico), introducido por L. P. Hammett y C. T. Sottery (10).

En soluciones débilmente ácidas o neutras da un compuesto de color rojo intenso con mínimas cantidades de aluminio. Este reactivo presenta los siguientes inconvenientes; primero, la calidad del producto ejerce gran influencia en los resultados de la determinación colorimétrica; segundo, el aluminon es muy susceptible a los cambios de temperatura y pH, por tanto, las condiciones de trabajo deben ser cuidadosamente controladas para reproducir el color; como se desprende del examen de los siguientes trabajos (11, 12, 13, 14, 15).

En consecuencia, desechamos este reactivo.

B) HEMATOXILINA

7-11, b dihidrobenceno (b) indeno (1, 2 d) pyran 3,4, 6 a, 9, 10, 6 (II) pentol), reactivo introducido por W. D. Hatfield (16).

Da con el aluminio, a un pH entre 7 y 8,5 una laca violeta purpúrea pero la solución cambia tan rápidamente, que las medidas deben ser hechas inmediatamente de haberse desarrollado el color, por tanto, no nos interesa este reactivo.

C) PONTACHROME BLUE BLACK R

(Sal sódica o de zinc del 4-sulfo, 2 hidroxí- α -náftaleno azo- β -náftol), reactivo introducido por C. E. White y C. S. Lowe (17).

Da con el aluminio un complejo fluorescente de color rojo anaranjado brillante. El carácter fluorescente de esta laca, unido a la gran cantidad de sustancias que interfieren, nos inducen a eliminar este reactivo, y extendemos este criterio a todos los reactivos que dan lacas fluorescentes.

D) QUINALIZARINA

(Tetra hidroxí-antraquinona), reactivo introducido por I. M. Koltzoff (18).

Produce con el aluminio una laca de color violeta purpúrea a un pH entre 5,4-5,8; que se desarrolla después de calentar a 50°. Las rígidas condiciones de pH, así como el desarrollo de la laca en caliente, nos induce a desechar este reactivo.

E) STILBAZO

(Sal diamónica del ácido stilbena 4,4' (azo) 3,4 dioxibenzol, 2,2' disulfónico), reactivo introducido por Konsnetsov, Karanovitch y Drapkina (19).

Da con el aluminio un complejo de color rojo-marrón, en soluciones débilmente ácidas. La absorción del complejo aluminio-stilbazo depende de

un rígido control de pH, el color de las soluciones es estable sólo por unos treinta minutos y está sometido a un gran número de interferencias.

Esto nos llevó a prescindir de este reactivo.

Eliminados los anteriores reactivos, con sólo el examen de la bibliografía existente sobre ellos, hemos seleccionado para hacer el estudio experimental aquellos reactivos en que hemos encontrado condiciones más favorables de trabajo en la literatura. El objeto de esta selección experimental es elegir el que consideremos más conveniente para nuestro caso de determinación de trazas de aluminio en hierros y aceros.

Los reactivos investigados son los siguientes:

F) 8-HIDROXIQUINOLEINA

Reactivo introducido por F. Alten, H. Weiland y H. Loofman (20).

Este es uno de los métodos más difundidos para determinación directa de aluminio. Se basa en la extracción del hidroxiquinolato de aluminio con cloroformo y medida espectrofotométrica posterior del extracto amarillo que se produce.

Este método presenta grandes ventajas, tales como no requerir un control muy cuidadoso de pH y formar un compuesto totalmente estable.

S. Lacroix (21), Gentry y Serrington (22), y T. Kambara y H. Hashitani (23), han investigado las condiciones óptimas de pH para la completa extracción del aluminio de las soluciones acuosas, como 8-hidroxiquinolato, con 8-hidroxiquinoleina disuelta en cloroformo, deduciéndose que un pH comprendido entre 5 y 9 es el más conveniente.

Los distintos valores de longitud de onda para la máxima absorción han sido determinados por: Kassner y Ozier (24) que hallan que ésta se produce a 398 m μ ; Keynon y Bewick (25) que hallan 390 m μ y Gentry y Serrington (26) que encuentran 395 m μ .

Para elegir la longitud de onda más conveniente, nosotros hemos procedido a la determinación de la curva espectrofotométrica de la oxina y del oxinato de aluminio en extracto clorofórmico, empleando un espectrofotómetro "Hilger Ultrascan" con recording automático, en el intervalo de longitudes de onda de 300 a 650 m μ . Los resultados obtenidos vienen expresados en la figura I.

De la gráfica se deduce que la zona donde es máxima la diferencia entre la densidad óptica de la oxina y del oxinato de aluminio es, en 395 m μ ., y en estas condiciones se realizarán las experiencias siguientes.

CURVA DE CALIBRADO

Reactivos

Solución standard de aluminio

Solución A. — Se prepara disolviendo exactamente 0,27 gr. de alambre de aluminio, calidad "Analar", en la menor cantidad posible de ácido clorhídrico, se adicionan 25 ml. de ácido perclórico, y se evapora hasta abundante desprendimiento de humos de perclórico. Se enfría y se diluye a un litro en un matraz aforado y contrastado. Esta solución es 10⁻² M., contiene 0,27 miligramos de aluminio por mililitro y es estable indefinidamente.

Solución B. — Se diluyen 10 ml., de la solución A, a 1 l. Esta solución es 10^{-4} M. contiene 2,7 μg . de aluminio/ml., y se prepara recientemente cada vez que se va a emplear. Esta técnica es la preconizada por Rooney (27).

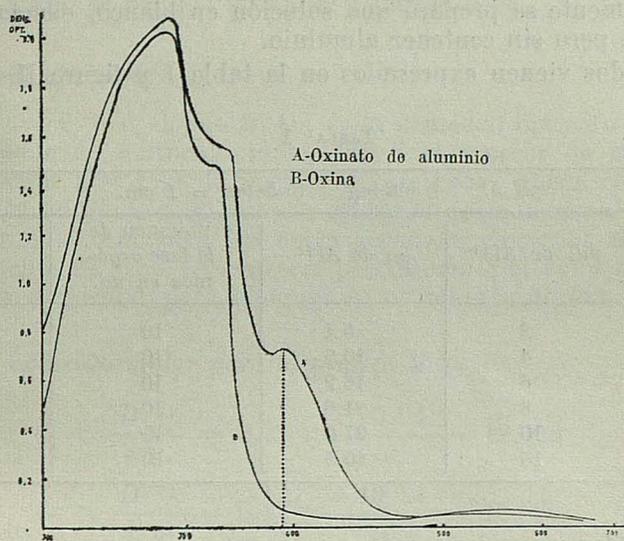


FIG. I

Solución de 8-hidroxiquinoleína

Solución al 1 % de 8-hidroxiquinoleína, "Analar", en cloroformo puro, "Analar".

Solución Buffer pH = 5

300 ml., de ácido acético 0,2 N. se mezclan con 700 ml., de solución 0,2 N. de acetato sódico. Medido el pH de esta solución, en un pH metro Beckman, modelo G, con electrodos de vidrio y calomelanos saturado, nos dio un pH de 4,99.

Aparato

Un espectrofotómetro Unicam, no registrador S. P. 600, con cubetas rectangulares de 1 cm.

Técnica operatoria en ausencia de interferencias

Se toman volúmenes de 2, 4, 6, 8, 10 y 15 ml., de la solución standard de aluminio 10^{-4} M., se introducen en matraces aforados de 50 ml., se adiciona a cada muestra 5 ml., de la solución buffer, se diluye el contenido de cada matraz a 50 ml. con agua destilada y se trasladan a sendos embudos de separación. Se adicionan a cada embudo 10 ml. de la solución al 1 % de oxina, se agita violentamente y se deja decantar.

Se recoge la fase clorofórmica inferior, en matracitos aforados de 25 ml., conteniendo cada uno de ellos 1 gr. de sulfato sódico anhidro, y se mide la densidad óptica de cada solución en las cubetas de 1 cm., con una longitud de onda de 395 m μ .

Simultáneamente se preparó una solución en blanco, exactamente de la misma manera pero sin contener aluminio.

Los resultados vienen expresados en la tabla 1 y figura II.

TABLA 1

<i>pH 5; λ 395 mμ Cubetas = 1 cm.</i>				
Núms.	ml. de Al ⁺³	μ g de Al ⁺³	Volumen de la fase orgánica en ml.	Densidad óptica
1	2	5.4	10	0.25
2	4	10.8	10	0.42
3	6	16.2	10	0.74
4	8	21.6	10	0.98
5	10	27.0	10	1.2
6	15	40.5	10	1.7

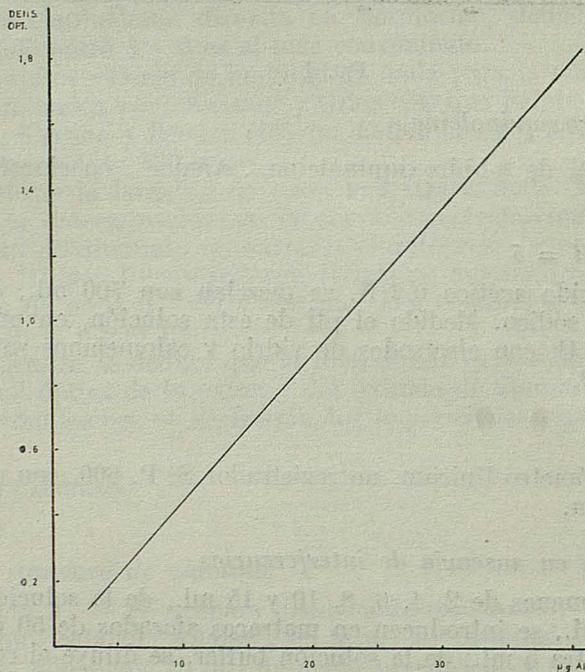


FIG. II

Del examen de las adjuntas tabla 1 y fig. II, se deduce, que la gráfica de las densidades ópticas contra $\mu\text{g.}$ de aluminio, pasa por el origen de coordenadas y es una línea recta en el intervalo de 5,4 $\mu\text{g.}$ (densidad óptica 0,25) a 40,5 $\mu\text{g.}$ de aluminio (densidad óptica 1,7).

En este intervalo se cumple la ley de Lambert-Beer.

Coefficiente extinción molar

Como $D. O. = \epsilon \cdot l \cdot c$, donde $D. O.$, es la densidad óptica o absorbancia, ϵ es el coeficiente de extinción molecular, l el espesor de las cubetas y c la concentración molar de la sustancia coloreada, puede calcularse por el método de los mínimos cuadrados la ecuación de cada recta. Si en abscisas se representa la concentración de la sustancia coloreada en moles por litros, la pendiente de estas rectas sería precisamente el valor del coeficiente de extinción molecular para la longitud de onda utilizada.

Coefficiente de extinción molar para la gráfica II

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l \cdot c} = 0,25 : \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{10} = 12.500$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l \cdot c} = 0,42 : \frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{10} = 10.500$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l \cdot c} = 0,74 : \frac{6 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{10} = 12.333$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l \cdot c} = 0,98 : \frac{8 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{10} = 12.250$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l \cdot c} = 1,2 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{10} = 12.000$$

$$\epsilon_6 = \frac{D. O.}{l \cdot c} = 1,7 : \frac{15 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{10} = 11.333$$

El coeficiente de extinción molar medio a 395 $m\mu.$ es $\epsilon_{\text{medio } 395 \text{ m}\mu} = 11.819$.

De acuerdo con la terminología empleada por Sandell (1), la sensibilidad representa, el número de microgramos de un elemento, transformados en producto coloreado, que en una columna de solución de 1 cm.^2 de sección tienen una densidad óptica de 0,001.

Así, si se conoce el coeficiente de extinción molar, para $\log I_0/I = 0,001$, la sensibilidad viene dada por la expresión M/E , donde M , es el peso molecular en gramos del compuesto. Expresado para un elemento, la sensibilidad es nM/E , donde n es el número de átomos del elemento en una molécula del compuesto.

Para esta gráfica, equivale a 0,002 microgramos de Al^{+++} por centímetro cuadrado.

G) ALIZARINA Red S.

(Alizarín sulfonato sódico), reactivo introducido por Atack (28).

Da con el aluminio un complejo de color rojo. Parker y Goddard (29) exponen los resultados de un estudio del reactivo con el aluminio, encontrando como pH óptimo 4,55 y la longitud de onda de máxima absorción 485 m μ .

Para elegir nuestras condiciones de trabajo, se realizaron estudios en el intervalo de pH 4,3-5,8, leyendo los valores densidad óptica en un espectrofotómetro Unicam S. P. 600, no registrador, entre 470 — 500 m μ .

Las soluciones empleadas contenían, 10 ml. de Alizarina roja S. $5 \cdot 10^{-4}$ M, 5 ml. de solución buffer a los pH a que se hace referencia y 10 ml. de solución de aluminio 10^{-4} M. (27 μ g. de aluminio), diluidos a 10 ml. Todas las medidas son leídas a los veinte minutos de su preparación.

Las lecturas son con relación a una solución blanco conteniendo idénticas cantidades, excepto la de aluminio. Los resultados se resumen en la tabla II.

TABLA 2

pH	Dens. Optica λ 470 m μ	Dens. Optica λ 480 m μ .	Dens. Optica λ 485 m μ .	Dens. Optica λ 490 m μ .	Dens. Optica λ 500 m μ .
4.4	0.202	0.235	0.244	0.249	0.24
5.1	0.295	0.340	0.352	0.355	0.34
5.6	0.338	0.385	0.395	0.398	0.382
5.8	0.335	0.380	0.385	0.390	0.370

De ellos se infiere, que la máxima absorción para el complejo aluminio-alizarina roja S. es a 490 m μ . y el pH 5,6.

Una vez establecidas las condiciones de pH y longitud de onda, estudiamos la estabilidad del sistema coloreado. Se encontró que el tiempo necesario para el completo desarrollo del color es 15-20 minutos y el sistema es estable por 24 horas.

CURVA DE CALIBRADO

*Reactivos**Solución standard de aluminio*

Se preparó solución 10^{-4} M., de aluminio según se ha indicado anteriormente.

Alizarina Red S. $5 \cdot 10^{-4}$ M.

0.1596 gr. de alizarina red S. se disolvieron en un litro de agua destilada.

Solución Buffer pH. = 5,6

Se obtuvo mezclando 100 ml. de ácido acético 0,2 N. y 900 ml. de acetato sódico 0,2 N.

Aparato

Espectro-fotómetro Unicam S. P. 600 no registrador, con cubetas de 4 cm.

Técnica operatoria en ausencia de interferencias

En sendos matraces aforados de 100 ml., se introdujeron, midiendo con pipeta, 10 ml. de la solución reactivo de rojo de alizarina S, seguidos por 2, 4, 6, 8 y 10 ml. de la solución standard de aluminio 10^{-4} M. Finalmente se adicionarán 5 ml. de la solución buffer de pH 5,6. Las soluciones se diluyeron a 100 ml. con agua destilada, tomando los valores de densidad óptica a los veinte minutos, a 490 m μ . y en cubetas de 4 cm.

Simultáneamente se preparó una solución blanco, que contenía las mismas cantidades de reactivo y buffer.

Los resultados obtenidos se resumen en figura III (A) y tabla 3.

TABLA 3

pH 5,6; λ 490 m μ . Cubeta = 4 cm.				
Núms.	ml. de solu. de Al ⁺⁺⁺	μ g de Al ⁺⁺⁺	Volumen total en ml.	Den. Óptica
1	2	5.4	100	0.086
2	4	10.8	100	0.175
3	6	16.2	100	0.255
4	8	21.6	100	0.325
5	10	27.0	100	0.395

La fig. III (B) y tabla 4, nos muestran la curva de calibrado en las condiciones indicadas de desarrollo de color y lecturas de densidad óptica pero empleando 25 ml. de rojo de alizarina S. $5 \cdot 10^{-4}$ M. igual cantidad de la solución buffer y un volumen total de 250 ml.

TABLA 4

pH 5,6; λ 490 m μ . Cubeta = 4 cm.					
Núms.	ml. de sol. Al ³	μ g. de Al ³	ml. de alizarina rojo S $5 \cdot 10^{-4}$ M	Volumen total en ml.	Dens. Óptica
6	2	5.4	25	250	0.034
7	4	10.8	25	250	0.072
8	6	16.2	25	250	0.112
9	8	21.6	25	250	0.145
10	10	27.0	25	250	0.180

Esta curva se realizó porque en nuestras posteriores experiencias, fue necesario un volumen mayor de 100 ml., por ello se incrementaron la cantidad de rojo de alizarina a 25 ml. y el volumen total a 250 ml.

Del estudio de las curvas representadas en la figura III, densidades ópticas en ordenadas y $\mu\text{g.}$ de aluminio en abscisas, puede observarse:

La gráfica A, es una línea recta de 5,4-27 $\mu\text{g.}$ de aluminio, con los valores de densidad óptica de 0,086 a 0,395, pasando por el origen de coordenadas.

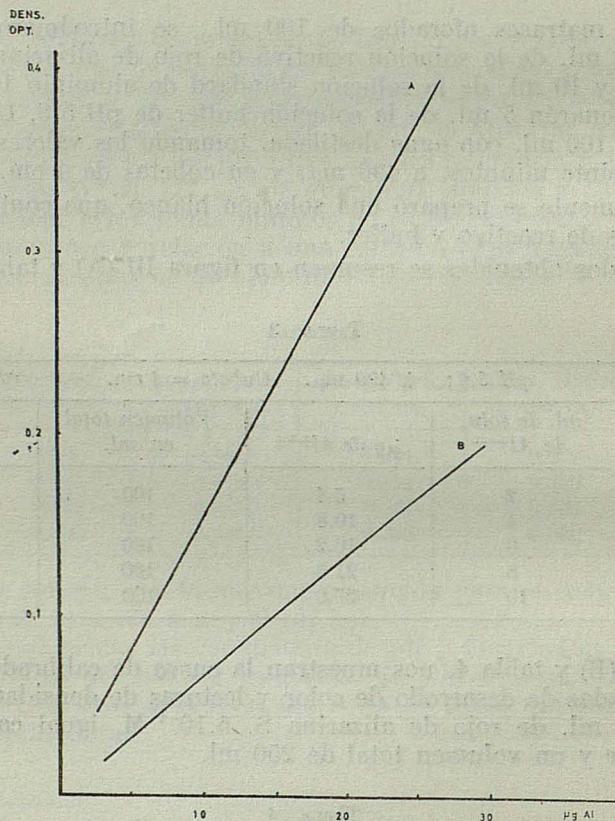


FIG. III

La gráfica B., es una línea recta de 5,4-27 $\mu\text{g.}$ de aluminio, pasa por el origen de coordenadas y tiene unos valores de densidad óptica de 0,034 (5,4 $\mu\text{g.}$ de aluminio) a 0,180 (27 $\mu\text{g.}$ de aluminio).

En ambas gráficas y en el intervalo estudiado se cumple la ley de Lambert-Beer.

Coefficiente de extinción molar para la gráfica III (A)

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,086 : \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 10.750$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,175 : \frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 10.830$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,255 : \frac{6 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 10.630$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,325 : \frac{8 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 10.156$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,395 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 9.875$$

El coeficiente de extinción molar medio a 490 m μ . es $\epsilon_{\text{medio } 490 \text{ m}\mu} = 10.450$.

Coeficiente de extinción molar para la gráfica III (B)

$$\epsilon_6 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,034 : \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{250} = 10.600$$

$$\epsilon_7 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,072 : \frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{250} = 11.250$$

$$\epsilon_8 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,112 : \frac{6 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{250} = 11.600$$

$$\epsilon_9 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,145 : \frac{8 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{250} = 11.300$$

$$\epsilon_{10} = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,180 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{250} = 11.250$$

El coeficiente de extinción molar medio a 490 m μ . es $\epsilon_{490 \text{ m}\mu} = 11.180$. De acuerdo con la terminología empleada por Sandell (1), para log. I₀/I = 0,001 la sensibilidad en estas dos gráficas, equivale a 0,002 $\mu\text{g. Al}^{+++}$ por centímetro cuadrado.

H) ALIZARIN COMPLEXONA

(3-amino, metil, alizarina N-N, ácido diacético).

Este reactivo que ha sido sintetizado por Leonard (30) y preconizado para la determinación espectrofotométrica de trazas de cobre, tiene a un pH entre 4 y 6, color amarillo, y reacciona también con las sales de aluminio, produciendo una laca de color anaranjado.

Este hecho nos indujo a estudiar las posibilidades de empleo de la alizarin complexona como reactivo para la determinación espectrofotométrica de aluminio.

Reactivos

Solución standard de aluminio

Se utilizó la solución 10⁻⁴ M de aluminio, preparada como se indicó anteriormente.

Alizarín complexona $5 \cdot 10^{-4}$ M.

0,1925 gr. de alizarín complexona, fueron disueltos en la mínima cantidad posible de una solución reciente de hidróxido sódico, se diluye aproximadamente hasta 500 ml. con agua destilada, se lleva a pH 5 aproximadamente por adición de ácido clorhídrico 0,1 N, y se diluye en un matraz aforado con agua destilada hasta 1 litro.

Solución Buffer pH 4,3

Se toman 105 gr. de acetato sódico con tres moléculas de agua, 100 ml. de ácido acético glacial y se diluye a 1 litro, en matraz aforado, con agua destilada.

Aparatos

Espectrofotómetro Unicam S. P. 600, no registrador y cubetas de 4 cm.

Para elegir la longitud de onda de máxima absorción procedimos a la determinación de la curva espectrofotométrica en el intervalo de 400-520 m μ .

Las soluciones empleadas fueron preparadas: 1) introduciendo 10 ml. de Alizarín Complexona ($5 \cdot 10^{-4}$ M), 5 ml. de solución buffer (pH 4,3), en un matraz aforado y diluyendo a 100 ml. con agua destilada. 2) 10 ml. de Alizarín Complexona, 5 ml. de buffer, 10 ml. de la solución standard de aluminio (27 μ g. de aluminio) y diluyendo a 100 ml. con agua destilada en matraz aforado.

Los resultados espectrofotométricos vienen reseñados en la tabla 5.

TABLA 5

λ en m μ .	FOTO TUBO	Solución de Aliz. complexona Dens. Optica	Complejo Al-aliza- rina complexona Dens. Optica	DIFERENCIA
400	Foto-tubo-AZUL	0.75	0.705	- 0.045
410		0.83	0.79	- 0.04
420		0.88	0.86	- 0.02
430		0.88	0.88	0.00
440		0.82	0.86	0.04
450		0.73	0.8	0.07
460		0.595	0.7	0.105
470		0.465	0.59	0.125
480		0.36	0.489	0.129
490		0.262	0.382	0.120
500		0.20	0.30	0.10
510		0.155	0.232	0.077
520		0.125	0.177	0.052

De la anterior tabla se deduce que la longitud de onda apropiada es, de 480 m μ ., ya que a ese valor es al que corresponde la máxima diferencia

entre las absorbancias correspondientes al reactivo y al complejo de aluminio.

Para conocer la influencia que ejerce el pH (prácticamente en el intervalo entre 4 y 6), en la diferencia entre las absorbancias correspondientes a la alizarin complexona y al complejo de aluminio, en el intervalo de longitudes de onda de máximas diferencias, verificamos una serie de medidas con soluciones preparadas en las condiciones anteriores excepto, el pH que se fue variando entre los límites anteriormente citados. En la Tabla 6, vienen expresados los distintos pH, las longitudes de onda empleadas y la diferencia de las densidades ópticas halladas entre el complejo aluminio-alizarin complexona y la solución de reactivo.

TABLA 6

pH	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	460 m μ .	470 m μ .	480 m μ .	490 m μ .	500 m μ .	510 m μ .
4.3	0.105	0.125	0.129	0.120	0.10	0.077
4.7	0.172	0.220	0.25	0.245	0.225	0.18
5.3	0.21	0.264	0.290	0.280	0.254	0.20
5.5	0.225	0.275	0.293	0.277	0.240	0.19
5.9	0.205	0.225	0.218	0.186	0.134	0.07

Del estudio de esta tabla se deduce que las condiciones óptimas serían pH = 5,5 y longitud de onda 480 m μ .

Durante la realización de todas estas medidas fuimos estudiando el tiempo necesario para conseguir el desarrollo total del color, así como el tiempo de estabilidad del complejo aluminio-alizarin complexona formado. Para ello fuimos haciendo las medidas de densidad óptica durante diferentes intervalos de tiempo, llegando a la conclusión, de que el tiempo necesario para el desarrollo total del color del complejo era de 60 minutos, indiferentemente del pH, dentro del intervalo citado. Pero en la estabilidad del complejo se observó ejercía una influencia decisiva el pH, así, a pH 4,3, mínima sensibilidad del sistema, la estabilidad era de 2 horas, pero a pH 5,5, máxima sensibilidad del sistema, la estabilidad del complejo era inferior a 30 minutos.

Este gran inconveniente nos llevó a desechar este reactivo para la determinación espectrofotométrica del aluminio.

I. SOLOCHROME CYANINE R. S.

(Sal trisódica, 5- α -3 metil, 5 carboxi, 4-oxo, 2,5 ciclo hexodiéno, 1 ylídene, 2 sulfobenzil, 3 metil salicílico).

Reactivo introducido por E. Eegriwe (31).

Este reactivo tiene un cambio de coloración de rojo a amarillo, y reacción con el aluminio trivalente formando una laca de color púrpura.

Bacon (32) ha estudiado el efecto del pH en el desarrollo del color y los valores correspondientes de la densidad óptica, encontrando que a pH 5,8 las medidas son totalmente reproducibles.

Siguiendo la misma técnica empleada con los reactivos anteriores hemos procedido a estudiar espectrofotométricamente la longitud de onda de máxima absorción del reactivo solo y de su complejo con el aluminio.

En estas medidas hemos empleado un espectrofotómetro Hilger "Ultrascan" con recording automático trabajando en el intervalo de longitud de onda de 300-650 m μ .

Las soluciones empleadas contenían:

A) 10 ml de Solochrome cyanine R. S. ($2,57 \cdot 10^{-4}$ M), 5 ml de solución buffer de pH 5,8 y 6 ml. de solución de aluminio 10^{-4} M (16,2 μ g. de aluminio), diluidos a 100 ml con agua destilada en un matraz aforado.

B) 10 ml. de Solochrome Cyanine R. S. y 5 ml. de solución buffer de pH 5,8 diluidos a 100 ml. con agua destilada en un matraz aforado.

Las medidas fueron realizadas en cubetas de 1 cm.

Para estudiar el tiempo necesario para el desarrollo total del color y la estabilidad del sistema aluminio-reactivo, realizamos medidas cada 5 minutos, en un intervalo de varias horas encontrando que el color se había desarrollado totalmente a los 10 minutos y era estable durante cuatro horas. Para establecer uniformidad en el trabajo, todas las medidas de densidad óptica las realizamos a los 30 minutos de su preparación, con lo cual garantizábamos la total formación del complejo y por otro lado, su gran estabilidad nos permitía trabajar sin agobios de tiempo.

Los resultados vienen reflejados en la figura IV.

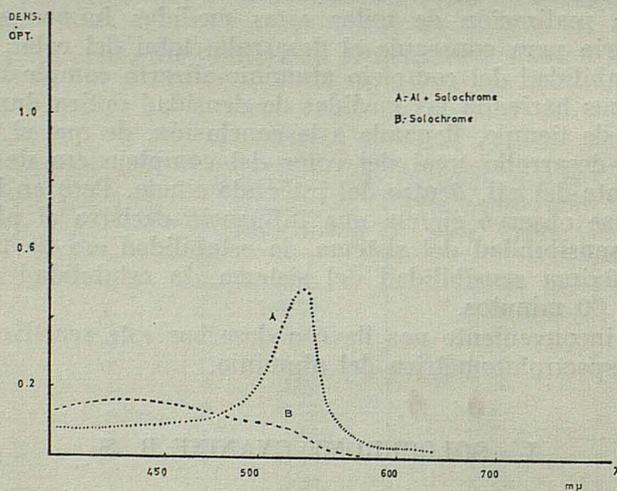


FIG. IV

Del estudio de la gráfica IV se deduce, que la máxima diferencia de absorción entre el complejo aluminio-solochrome cyanine R. S. y el reactivo sólo; corresponde a 530 m μ ., longitud de onda ésta a la que corresponde también la máxima densidad óptica para el complejo aluminio-reactivo.

CURVA DE CALIBRADO

Reactivos

Solochrome Cyanine R. S. $2.57 \cdot 10^{-4}$ M.

0,1234 gr. de solochrome cyanine R. S. se disolvieron con agua destilada en un matraz aforado, haciendo un volumen total de un litro.

Esta solución, en un frasco de color topacio se guarda durante una noche antes de su uso.

Solución de Aluminio 10^{-4} M.

Preparada como anteriormente se indicó.

Solución Buffer pH 5,8

Se disuelven 20 gr. de acetato sódico trihidratado en agua destilada, se añade 6 ml. de ácido acético N. y se diluye a 100 ml.

Aparato

Espectrofotómetro Unicam S. P. 600, no registrador, con cubetas de 1 cm.

Técnica operatoria en ausencia de interferencias

En sendos matraces aforados de 100 ml., se introdujeron, midiendo con pipeta, 10 ml. de la solución reactivo de Solochrome Cyanine R. S., 5 ml. de la solución buffer de pH 5,8 y finalmente 2, 4, 6, 8 y 10 ml. de la solución de aluminio 10^{-4} M. respectivamente.

Las soluciones se diluyeron a 100 ml. con agua destilada, tomando los valores de densidad óptica a 530 m μ , en cubetas de 1 cm., y a los treinta minutos de su preparación.

Simultáneamente se preparó una solución blanco que contenía las mismas cantidades de las soluciones reactivo y buffer, a la misma dilución.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 7 y figura V.

TABLA 7

) pH 5.8; λ 530 m μ . Cubetas 1 cm.				
Núms.	ml. de Solu. Al ⁺⁺⁺	μ g. de Al ⁺⁺⁺	Volumen de dilución	Densidad óptica
1	2	5.4	100	0.132
2	4	10.8	100	0.268
3	6	16.2	100	0.392
4	8	21.6	100	0.520
5	10	27.0	100	0.625

Del examen de la tabla 7 y figura V se ve, que la variación de la densidad óptica en función de los μ g. de aluminio, es una línea recta, que pasa por el origen de coordenadas, hasta 27 μ g. de aluminio, con unos valores

de densidad óptica oscilando entre 0,132 (5,4 $\mu\text{g.}$ de aluminio) a 0,625 (27 $\mu\text{g.}$ de aluminio).

Es decir, se cumple la ley de Lambert-Beer en este intervalo.

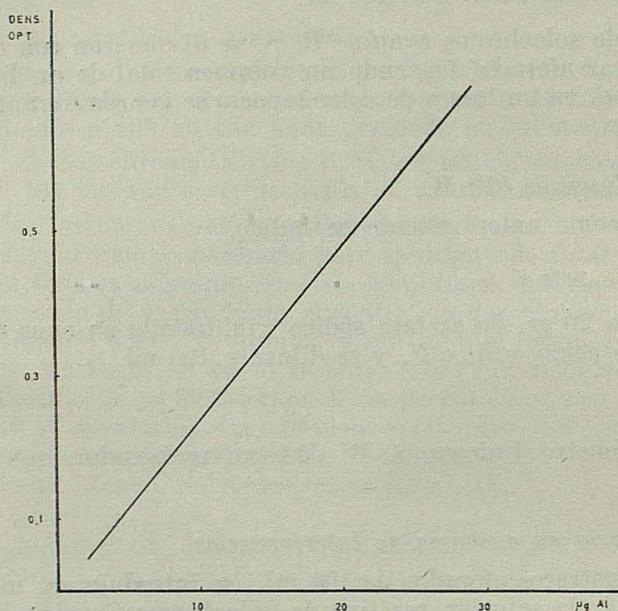


FIG. V

Coefficiente de extinción molar

Como ya hemos dicho anteriormente entre la densidad óptica, el coeficiente de extinción molecular, el espesor de las cubetas y la concentración de la sustancia coloreada existe la relación

$$D. O. = \epsilon. l. c.$$

que nos permite, calcular el valor del coeficiente de extinción molecular para la longitud de onda utilizada.

Coefficiente de extinción molecular para la gráfica V

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,132 : \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{100} = 66.000$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,268 : \frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{100} = 67.000$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,392 : \frac{6 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{100} = 65.300$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,520 : \frac{8 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{100} = 65.000$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,625 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{100} = 62.500$$

El coeficiente de extinción molar medio a 530 m μ . es $\epsilon_{530 \text{ m}\mu} = 65.160$, lo que representa para log I₀/I igual a 0,001 un índice de sensibilidad de 0,0004 Al⁺⁺⁺/cm².

De los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la 8-Hidroxiquinoleína, Alizarina Roja S. Alizarín Complexona y Solochrome Cyanine R. S., frente al ión aluminio, para elegir el reactivo más conveniente, para la determinación de trazas de aluminio en hierros y aceros, deducimos, que eliminando la alizarín complexona por la inestabilidad del complejo formado, según hemos visto anteriormente, los tres restantes, en principio, pueden ser empleados para este fin.

III. ELIMINACION DE INTERFERENCIAS PARA LA DETERMINACION DE ALUMINIO

A) ELIMINACIÓN DEL HIERRO

Realmente no existe un buen método de aplicación general, para la determinación de trazas de aluminio en aceros. La separación cuantitativa de pequeñas cantidades de aluminio frente a grandes cantidades de hierro, cromo, níquel y otros elementos es una operación difícil, que ha atraído la atención de los investigadores, en este campo del análisis, buscando técnicas precisas y sencillas, para resolver este problema.

El estudio de cualquier método que se vaya a proponer necesariamente ha de constar de dos partes:

1.º Buscar una técnica adecuada para la medida de trazas de aluminio con rapidez y precisión.

2.º Encontrar la manera más correcta de eliminar o enmascarar todos los restantes constituyentes, de la aleación que necesariamente interfieren en la medida del aluminio.

El primer objetivo, en principio, nos ha quedado resuelto con la medida, por espectrofotometría, del complejo de aluminio con los reactivos que anteriormente hemos estudiado y de los cuales hemos seleccionado, 8-hidroxiquinoleína, alizarín red S. y solochrome cyanine R. S.

El segundo, y más complicado objetivo, consiste en buscar la técnica más propicia para eliminar o enmascarar todas las interferencias posibles y naturalmente estudiar la influencia que estas manipulaciones produzcan en la determinación espectrofotométrica.

Numerosos métodos han sido publicados para la determinación de aluminio en productos metalúrgicos, pero en general todos ellos se caracterizan por ser lentos y tediosos, así como en muchos casos ser incompleta la separación de las interferencias.

El sistema clásico de eliminar el hierro y gran número de otros constituyentes por electrolisis con cátodo de mercurio, presenta los siguientes inconvenientes; primero, exige el empleo de un instrumental apropiado de electrolisis, segundo, la eliminación de interferencias en muchos casos no es completa y tercero, obliga en general a partir de una gran cantidad de muestra con lo que el procedimiento se hace lento y complicado.

La técnica de extracción con disolventes no miscibles, es el método más conveniente, si bien su éxito necesariamente depende de la correcta elección de aquéllos.

La extracción presenta las ventajas de ser sencilla, no requiere instrumental especializado, es rápida, y permite el empleo de una amplia gamma de disolventes.

La clásica extracción del hierro (III) en solución clorhídrica con éter, ha sido y sigue siendo un método muy útil para eliminar grandes cantidades de hierro, pero presenta el inconveniente de que no es efectiva para la separación de las últimas trazas y el disolvente es muy volátil.

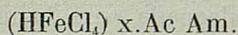
El éter isopropílico tiene la ventaja de ser menor volátil, pero según Dodson, Forney, y Swift (33) se necesitan más de tres separaciones para dar una eficiencia del 99,99 %.

Con el diclorodietil éter según Axelrod y Swift (34) no más del 95 % de hierro puede ser eliminado.

Wells y Hunter (35) dicen que un 99,96 % de hierro férrico en solución de ácido clorhídrico concentrado, puede ser eliminado en una extracción con acetato de isoamilo.

La separación con acetato de isoamilo presenta ventajas en comparación con los otros disolventes, tales como la de ser poco inflamable, poco volátil y la separación muy eficiente, así, Belcher, Gibbons y West (36) han aplicado esta técnica en la determinación del azufre en aceros de alto contenido en carbono.

El producto extraído parece ser que se encuentra altamente solvatado y al compuesto de hierro se le puede asignar la siguiente fórmula.



Nosotros estudiamos experimentalmente la separación del hierro, por extracción, con acetato de isoamilo y acetato de butilo.

El trabajo fue realizado preparando soluciones que contenían 3 gr. de cloruro férrico, al cual se le adicionaba cantidades variables de aluminio en el intervalo de 5 a 40 μg , haciendo un volumen en cada muestra de 50 ml. con ácido clorhídrico concentrado. Las soluciones se introducían en sendos embudos de separación de 500 ml., agitando, respectivamente con 200 ml. de acetato de isoamilo o acetato de butilo. Las dos fases se dejaban separar y la capa inferior (ácido), se introducía en vasos de 250 ml. Las soluciones ácidas se alcalinizaban con hidróxido amónico, observando que pequeñas cantidades de hierro precipitaban por no haber sido separadas en la extracción. Entonces, y de acuerdo con las leyes del coeficiente de reparto, empleamos la técnica de verificar dos extracciones con 100 ml. cada vez. Estas experiencias nos llevaron a la conclusión de que las dos extracciones con acetato de isoamilo eran suficientes para la eliminación del

hierro y mucho más eficientes que la extracción en las mismas condiciones con el acetato de butilo.

El procedimiento adoptado fue el siguiente: la solución clorhídrica de hierro (III), que contenía cantidades variables de aluminio de 5-40 $\mu\text{g.}$, introducida en un embudo separador de 500 ml. se agitaba con 100 ml. de acetato de isoamilo, dejando seguidamente que se separasen las dos capas. La capa inferior (ácida) se introducía en otro embudo de separación de 500 ml. volviéndola a agitar con otros 100 ml. de acetato de isoamilo. La capa ácida se recogía en un vaso de 250 ml. se neutralizaba con hidróxido amónico acidulando seguidamente con ácido acético.

Con esta técnica hemos conseguido prácticamente la eliminación del hierro, si bien todavía quedaban en la solución unas trazas del hierro, imposibles de eliminar por extracción, que interferían en la posterior determinación espectrofotométrica del aluminio.

Para la eliminación de trazas de hierro Spráin y Banks (37) recomiendan la reducción del hierro (III) a hierro (II) con clorhidrato de hidroxilamina y enmascaramiento posterior con 1-10-frenantrolina. Nosotros, tras una serie de ensayos con distintos agentes complejantes del hierro (III), tales como, ácido cítrico, ácido L-ascórbico, etc., encontramos que para nuestro caso la técnica más eficaz consistía, en reducir el hierro (III) a hierro (II) con clorhidrato de hidroxilamina, adicionando seguidamente cianuro potásico para formar el complejo ferrocianuro.

B) ELIMINACIÓN DE OTRAS INTERFERENCIAS

Para la eliminación de las restantes y posibles interferencias, tales como cromo, níquel, cobalto, molibdeno, cobre, wolframio, manganeso, zinc, etcétera, la 2-metil oxina (38,39) presenta grandes ventajas por formar complejos extraíbles con todos estos elementos, y en cambio no reacciona con el aluminio.

Los anteriores hechos nos sugieren el empleo de la 2-metil oxina para eliminar las restantes interferencias. Después de haber quitado el hierro por extracción con acetato de isoamilo y enmascaramiento con clorhidrato de hidroxilamina y cianuro potásico, procedimos a adicionar en un embudo separador, 10 ml. de solución clorofórmica de 2-metil oxina (2-metil oxina en cloroformo al 1 %), agitando, dejando separar las dos fases y eliminando la capa inferior (clorofórmica). Una segunda extracción con 5 ml. de la solución de metil-oxina nos completaba el proceso de eliminación de las interferencias anteriormente citadas.

C) TÉCNICA DE TRABAJO

1. Se disuelve 1 gr. del acero en 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado, adicionándole unas gotas de ácido nítrico para oxidar todos los elementos al máximo, seguidamente, se diluye a 50 ml. en un matraz aforado con ácido clorhídrico concentrado.

2. Se introducen en un embudo separador de 500 ml., y se agita durante unos segundos con 100 ml. de acetato de isoamilo. Se dejan separar

las dos fases y la fase inferior (ácida), se recoge en otro embudo de separación de la misma capacidad, adicionándole nuevamente otros 100 ml. de acetato de isoamilo. Se agita y se deja decantar.

3. La capa inferior (ácida) se recoge en un erlenmeyer de 250 ml. adicionando hidróxido amónico hasta reacción ligeramente alcalina, seguidamente se acidula con ácido acético hasta reacción ácida. Esta solución se transfiere a un embudo separador de 250 ml., se le adiciona 2 ml. de clorhidrato de hidroxilamina (solución al 10 %) y otros 2 ml. de cianuro potásico (solución al 10 %).

4. Se agregan 10 ml. de 2-metil oxina (solución clorofórmica al 1 por ciento) se agita por unos segundos y se elimina la capa inferior (clorofórmica). Se vuelven a adicionar otros 5 ml. de la solución de 2-metil oxina, agitando y eliminando nuevamente la capa clorofórmica.

5. Se añaden 10 ml. de cloroformo, —para arrastrar las últimas trazas de reactivo e impurezas que pudiesen quedar—, se agita y después de dejar separar las fases, se despreja la capa clorofórmica.

IV. DETERMINACION DE TRAZAS DE ALUMINIO POR ESPECTROFOTOMETRIA EN PRESENCIA DE HIERRO

De lo expuesto en el capítulo anterior de esta memoria, se deduce claramente que es la eliminación del hierro, —que se encuentra en gran cantidad—, lo que más causas de error puede introducirnos, ya que nos obliga a dos extracciones con gran cantidad de acetato de isoamilo y esto puede ejercer influencia en las posteriores medidas espectrofotométricas.

Las restantes interferencias por la calidad del reactivo (2-metil oxina disuelta en cloroformo) y por el pequeño volumen empleado en las extracciones, no debe producir en principio, ninguna causa de error.

En consecuencia, esta parte del trabajo la dedicamos a estudiar nuevamente las curvas espectrofotométricas de valoración de aluminio en presencia de hierro, tras la extracción con la técnica anteriormente propuesta y empleando como reactivo para desarrollar el color, los tres (8-hidroxiquinoleína, alizarina Red S., Solochrome Cyanine R. S.) que habíamos seleccionado en el estudio del capítulo II.

A) MÉTODO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEÍNA

Se comenzó preparando muestras que contenían 1 gr. de hierro electrolítico disuelto en 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado, y unas gotas de ácido nítrico para oxidar, a las que se le adicionaban cantidades variables de aluminio en el intervalo de 5-40 μ g., y diluyendo el conjunto en matraz aforado hasta 50 ml.

Estas muestras previamente, eran sometidas al tratamiento con acetato de isoamilo y restantes reactivos, siguiendo la técnica de trabajo preconizada en el apartado C) del capítulo III.

La solución resultante se tamponaba a pH 5 con solución buffer (300 ml.

de ácido acético 0,2 N y 700 ml. de acetato sódico 0,2 N), se diluye en matraz aforado a 100 ml. y se le agregan 10 ml. de solución al 1 % de 8-hidroxiquinoleína disuelta en cloroformo. Las soluciones fueron agitadas vigorosamente en sendos embudos de separación y dejadas sedimentar, hasta que se depositen y se pueda separar la fase clorofórmica. Los extractos con el hidroxiquinolato de aluminio se recogen en matracitos que contienen 1 gr. de sulfato sódico anhidro para retener las últimas trazas de humedad. Sendas porciones de los extractos fueron transferidas a cubetas de 1 cm. y llevadas al espectrofotómetro (Unicam S. P. 600) para obtener la curva de calibrado, verificando las medidas a 395 $m\mu$.

Simultáneamente se preparó una solución en blanco, preparada exactamente de la misma manera pero sin contener aluminio.

Los resultados vienen expresados en la tabla 8 y figura VI.

TABLA 8

<i>pH 5; λ 395 $m\mu$. Cubetas = 1 cm.</i>				
<i>Núms.</i>	<i>ml. de Soluc. de Al⁺⁺⁺</i>	<i>μg. de Al⁺⁺⁺</i>	<i>Hierro electrolítico</i>	<i>Dens. Óptica</i>
1	2	5.4	1 gr.	0.250
2	4	10.8	1 gr.	0.430
3	6	16.2	1 gr.	0.580
4	8	21.6	1 gr.	0.750

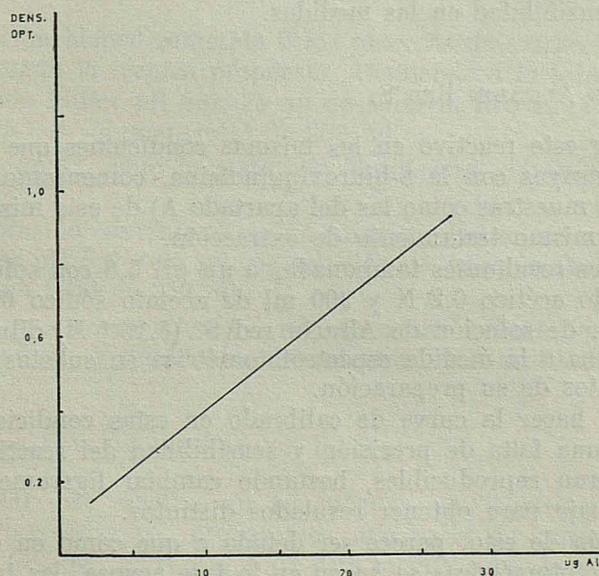


FIG. VI

Coeficiente de extinción molar para la gráfica VI

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,250 : \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{10} = 12.500$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,430 : \frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{10} = 10.750$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,580 : \frac{6 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{10} = 9.667$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,750 : \frac{8 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{10} = 9.375$$

El coeficiente de extinción molar medio a 395 m μ . es $\epsilon_{395 \text{ m}\mu} = 10,573$.

Esto representa una sensibilidad de 0,002 $\mu\text{g. Al}^{+++}/\text{cm.}^2$.

Comparando la curva de calibrado de la fig. II (8-hidroxiquinoleína con aluminio sólo) con la fig. VI (8-hidroxiquinoleína con aluminio en presencia de hierro, y tras el tratamiento de la eliminación de las interferencias) se observa, una marcada caída en la pendiente de la curva de la fig. VI, es decir, que tras el tratamiento de extracción con el acetato de isoamilo y posiblemente por las trazas de este reactivo que hayan quedado ocluidas en el extracto clorofórmico, la medida espectrofotométrica pierde sensibilidad de una forma manifiesta.

Para confirmar esto, se hicieron una serie de determinaciones con muestras patrón de la British Chemical Standards, —las mismas que posteriormente vienen reseñadas en la comprobación final del método—, encontrando muy poca sensibilidad en las medidas.

B) MÉTODO CON ALIZARIN RED S.

Para ensayar este reactivo en las mismas condiciones que las que han regido en los ensayos con la 8-hidroxiquinoleína, comenzamos por preparar una serie de muestras como las del apartado A) de este mismo capítulo, y sometidas al mismo tratamiento de extracción.

Las soluciones resultantes tamponadas a un pH 5,6 con solución buffer, (100 ml de ácido acético 0,2 N y 900 ml de acetato sódico 0,2 N), se les agregaba 25 ml. de solución de Alzarín red S. ($5 \cdot 10^{-4}$ M) diluyendo hasta 250 ml, se llevaba a la medida espectrofotométrica en cubetas de 4 cm., a los veinte minutos de su preparación.

Al tratar de hacer la curva de calibrado en estas condiciones nos encontramos con una falta de precisión y sensibilidad del reactivo, pues los resultados no eran reproducibles, bastando cambiar ligeramente las condiciones de trabajo para obtener resultados distintos.

La explicación de esto, parece ser debida a que como en este caso las medidas espectrofotométricas se hacen en la fase acuosa, las trazas de acetato de amilo, y restantes reactivos de la separación ejercen una influencia decisiva en la medida espectrofotométrica, llegando a modificar inclu-

sive le banda de máxima absorción en función de las impurezas que contiene. Para comprobar esta opinión, hicimos unas curvas con el espectrofotómetro, Hilger "Ultrascan" registrador, en las distintas condiciones que vienen indicadas en la figura VII.

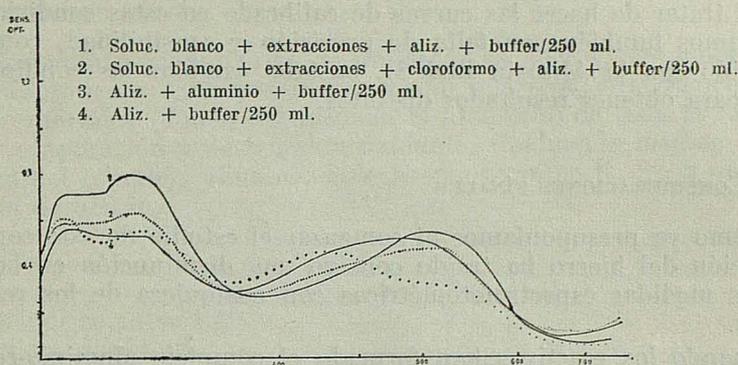


FIG. VII

Comprobando, que el efecto de las distintas concentraciones de acetato de amilo empleado etc., llegaban inclusive a modificar la posición de las bandas de máxima absorción.

Soluciones empleadas para obtener las curvas de la Figura VII.

1. — Solución blanco sometida a los procesos de extracción con acetato de isoamilo, según la técnica propuesta, añadiendo a la solución resultante 5 ml de solución buffer pH 5,6; 25 ml de Alizarin Red S, ($5 \cdot 10^{-4}$ M) y agua destilada hasta un volumen total de 250 ml.

2. — Igual que 1, pero lavando con cloroformo, después de las extracciones.

3. — La solución contenía 27 μ g de Aluminio (10 ml de solución 10^{-4} M), 5 ml. de buffer pH 5,6 y 25 ml. de solución de Alizarin Red S. ($5 \cdot 10^{-4}$ M), con un volumen total de 250 ml.

4. — Esta solución contenía 5 ml. de solución buffer pH 5,6; 25 ml. de Alizarin Red S., y diluídos a 250 ml. con agua destilada.

C) MÉTODO CON SOLOCHROME CYANINE R. S.

Para ensayar este reactivo en las mismas condiciones que han regido en los anteriores ensayos, preparamos una serie de muestras como las empleadas en los apartados A y B de este mismo capítulo y las sometimos a idénticas extracciones.

Las soluciones resultantes, tamponadas a un pH 5,8 con solución buffer

(20 gr. de acetato sódico trihidrato en agua destilada, se añaden 6 ml. de ácido acético N y se diluye a 100 ml.), se les agregaba 10 ml. de solución de solochrome cyanine R. S. ($2,57 \cdot 10^{-4}$ M) y diluimos a 100 ml. con agua destilada en matraz aforado. Seguidamente fueron llevadas a la medida espectrofotométrica.

Al tratar de hacer las curvas de calibrado en estas condiciones, nos encontramos también con falta de precisión y sensibilidad, como nos había ocurrido con la Alizarin Red S., bastaba cambiar las condiciones de trabajo para obtener resultados distintos.

D) CONSIDERACIONES FINALES

Como ya presuponíamos al comenzar el estudio de este capítulo, la eliminación del hierro ha traído consigo una disminución en la sensibilidad de las medidas espectrofotométricas con cualquiera de los reactivos ensayados.

Cuando los reactivos han formado el complejo aluminio-reactivo en la fase acuosa (Alizarín Red. S. y Solochrome Cyanine R. S.), la perturbación ha sido tan manifiesta como para dar resultados no reproducibles. En cambio cuando el complejo aluminio-reactivo ha sido formado en el extracto clorofórmico, si bien es cierto, que hemos perdido sensibilidad, por haber disminuido la pendiente de la curva de calibrado, no obstante, se seguía cumpliendo la ley de Beer, y se mantenía constante la longitud de onda de máxima absorción.

Es decir, la responsabilidad de estas anomalías tenemos necesariamente que asignársela a las variables cantidades de acetato de isoamilo que han quedado en los respectivos extractos, y como cuando hemos hecho la separación en la fase clorofórmica, los resultados han sido mucho más aceptables, esto nos conduce a pensar que la extracción previa con oxina, que nos llevará todo el aluminio a la fase clorofórmica, será la técnica más adecuada, si bien para eliminar totalmente la interferencia consideramos necesaria la evaporación del disolvente y destrucción total posterior de toda la materia orgánica con una mezcla oxidante.

Operando de esta forma, tendremos el aluminio totalmente libre de interferencias inorgánicas y orgánicas, en las condiciones más favorables para desarrollar el complejo correspondiente y efectuar la posterior medida espectrofotométrica.

Si nos fijamos en el comportamiento de los tres reactivos formadores del complejo, nos encontramos que los tres son estables, la oxina nos da un color amarillo (máxima absorción a 395 $m\mu$). Alizarín Red S. da color rojo (máxima a 490 $m\mu$.) y el Solochrome Cyanine R. S. da color púrpura (máxima absorción a 530 $m\mu$.). Por todo ello y teniendo en cuenta los coeficientes de extinción molar, consideramos que el reactivo más conveniente para verificar la medida espectrofotométrica final es, el Solochrome Cyanine R. S.

V. METODO PARA LA DETERMINACION DE TRAZAS DE ALUMINIO, EN ACEROS, POR ESPECTROFOTOMETRIA

A) FUNDAMENTO DEL MÉTODO

Para al determinación de trazas de aluminio en aceros, proponemos el siguiente procedimiento: una previa extracción selectiva, eliminación total en la fase clorofórmica (donde ha quedado el aluminio) de toda la materia orgánica por evaporación y destrucción oxidante, finalmente medida espectrofotométrica del complejo aluminio-Solochrome Cyanine R. S., a una longitud de onda de 530 m μ .

Reactivos

Acido clorhídrico, $d = 1,19$.

Acido nítrico, $d = 1,42$.

Acido perclórico, $d = 1,54$ (60 % HClO₄).

Acido acético glacial.

Hidróxido sódico.

Hidróxido amónico, $d = 0,88$.

Acetato de isoamilo.

Cloroformo.

Clorhidrato de hidroxilamina. — Solución al 10 % en agua destilada.

Cianuro potásico. — Solución al 10 % en agua destilada.

Oxina. — Solución al 1 % en cloroformo.

2-metil-oxina. — Solución al 1 % en cloroformo.

Solochrome Cyanine R. S.

0,1234 gr. de Solochrome Cyanine R. S. disueltos en 1 litro con agua destilada. Conservar en frasco de color topacio y guardarla durante una noche antes de su uso. Esta solución es $2,57 \cdot 10^{-4}$ M.

Solución de aluminio 10^{-3} M.

Se preparó disolviendo exactamente 0,27 gr. de alambre de aluminio, calidad "Analar", en la menor cantidad posible de ácido clorhídrico, se le adicionó 25 ml. de ácido perclórico, evaporando hasta abundante desprendimiento de humos de perclórico. Después de enfriar, se diluyó a 1 litro en matraz aforado. Esta solución que es 10^{-3} M, contiene 0,27 mlgr. de aluminio por mililitro y es estable indefinidamente.

Solución de Aluminio 10^{-4} M.

Se preparó por dilución de la solución standard 10^{-2} M. Esta solución contiene 2,7 μ g. de aluminio por mililitro.

Solución Buffer pH 5,8

Se obtuvo mezclando 50 ml. de ácido acético 0,2 N y 950 ml. de acetato sódico 0,2 N.

Se comprobó el pH antes de su uso con un pH metro y electrodos de vidrio, y calomelanos saturado.

Todos los productos aquí reseñados, eran reactivos puros, R. A., calidad "Analar".

Aparato

Espectrofotómetro Unicam S. P. 600, con cubetas de 1 cm.

Procedimiento

La muestra pesada o una parte alícuota, que contenga aluminio en el intervalo de 5-30 μg , se disuelve en 20 ml. de ácido clorhídrico concentrado, con 2 ml. de ácido nítrico y se calienta hasta disolución total. Seguidamente, esta solución o su alícuota correspondiente que se ha llevado a un volumen de 50 ml. con ácido clorhídrico concentrado, se coloca en un embudo separador de 500 ml., y se agita por unos segundos con 100 ml. de acetato de isoamilo. Se deja decantar y se separa la capa ácida, la cual se traslada a otro embudo separador de 500 ml., haciendo una nueva extracción con 100 ml. de acetato de isoamilo.

La solución ácida, que sólo contiene trazas de hierro y las otras interferencias, se traslada a un erlenmeyer de 250 ml., se agrega hidróxido amónico hasta reacción alcalina, y se acidula con ácido acético hasta reacción justamente ácida. Esta solución se introduce en un embudo separador de 250 ml., se le agregan 2 ml. de clorhidrato de hidroxilamina y 2 ml. de solución de cianuro potásico, para acomplejar las trazas de hierro que pudiesen quedar. Seguidamente se agregan 10 ml. de la solución de 2-metil oxina en cloroformo, se agita por unos segundos, se deja decantar, y se elimina el extracto clorofórmico, repitiéndose el tratamiento con porciones de 5 ml. hasta que el color de la capa clorofórmica mantenga sólo, el color amarillo pálido de la solución.

Es conveniente lavar la capa acuosa con 5 ml. de cloroformo para terminar de extraer las trazas de interferencias y el exceso de reactivo.

A la capa acuosa que ha quedado en el embudo separador, se le agregan 10 ml. de la solución clorofórmica de oxina, se agita, se dejan separar las dos capas y se recoge en un vaso de 250 ml. la capa clorofórmica, donde se encuentra todo el aluminio en forma de oxinato.

Para eliminar totalmente la materia orgánica, se comienza por evaporar a sequedad, seguidamente se adicionan 2 ml. de ácido nítrico concentrado y 4 ml. de ácido perclórico (50:50). Se evapora hasta abundantes humos de perclórico, repitiendo este tratamiento hasta que la solución quede incolora y la materia orgánica se haya destruido totalmente.

El residuo se disuelve con 10-15 ml. de agua destilada, calentando si fuese preciso hasta completa disolución. Se lleva la solución a pH 5,8 con solución buffer, y se transfiere ésta a un matraz aforado que ya contiene 10 ml.

de la solución de Solochrome Cyanine R. S., haciendo un volumen con agua destilada de 100 ml.

Se aguarda 30 minutos y se verifica la medida de la densidad óptica en el espectrofotómetro con una longitud de onda de 530 m μ . y cubetas de 1 cm.

El cero del aparato se contrasta con una solución blanco, que contiene 10 ml. de la solución de solochrome cyanine R. S., los mismos ml. de solución buffer y diluida igualmente a 100 ml.

B) CURVA DE CALIBRADO

Se diluyeron a 50 ml. con ácido clorhídrico concentrado 2, 4, 6, 8 y 10 ml. de la solución de aluminio 10^{-4} M (5-30 μ g. de aluminio). Se pasaron a embudos de separación de 500 ml., sometiendo estas soluciones a 2 extracciones con 100 ml. de acetato de isoamilo. Después de neutralizar las capas cauosas y acidular con ácido acético, se añadieron 2 ml., respectivamente de las soluciones de clorhidrato de hidroxilamina y cianuro potásico. Seguidamente, se verificó una extracción con 10 ml. de 2-metil oxina disuelta en cloroformo, despreciando este extracto y se lavó con 5 ml. de cloroformo.

A cada una de estas soluciones, se les añadió 10 ml. de oxina al 1 % en cloroformo, se recogieron las fases orgánicas en vasos altos, y se desecaron.

Evaporado el disolvente, se añadieron 1 ml. de ácido nítrico concentrado y 4 ml. de ácido perclórico (50:50), calentando hasta abundantes humos de perclórico, repitiendo el tratamiento hasta que la solución queda incolora y la materia orgánica totalmente destruida.

Los residuos disueltos en 10 ml. de agua destilada, se ajustaron los pH a 5,8 con solución buffer, y se añadieron estas soluciones a matraces aforados de 100 ml. que contenían 10 ml. de la solución de solochrome cyanine R. S. $2,57 \cdot 10^{-4}$ M.

Se enrasó con agua destilada y después de treinta minutos se obtuvo la densidad óptica a 530 m μ . en cubetas de 1 cm.

Todas las lecturas fueron referidas a un blanco, preparado en las mismas condiciones, conteniendo las mismas cantidades de reactivo y buffer, pero sin contener aluminio.

Los resultados obtenidos, se resumen en la tabla 9 y figura VIII.

TABLA 9

<i>pH 5,8; λ 530 mμ.; Cubetas = 1 cm.</i>					
Núms.	<i>ml. de soluc. de Al⁺⁺⁺</i>	<i>μg. de Al⁺⁺⁺</i>	<i>Volumen de la fase orgánica</i>	<i>Dilución en la determ. espectrofot.</i>	<i>Dens. Optica</i>
1	2	5.4	10 ml.	100 ml.	0.095
2	4	10.8	10 ml.	100 ml.	0.225
3	6	16.2	10 ml.	100 ml.	0.365
4	8	21.6	10 ml.	100 ml.	0.470
5	10	27.0	10 ml.	100 ml.	0.585

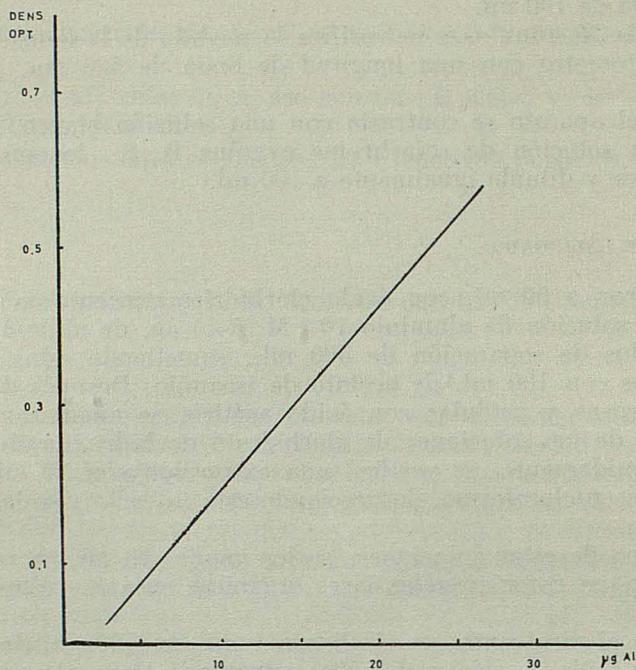


FIG. XVIII

Coefficiente de extinción molecular para la gráfica VIII

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,095 : \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{100} = 47.500$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,225 : \frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{100} = 56.250$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,365 : \frac{6 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{100} = 60.830$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,470 : \frac{8 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{100} = 58.750$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,585 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{100} = 58.500$$

El valor medio del coeficiente de extinción es $\epsilon_{530 \text{ m}\mu} = 56.366$. Puede observarse que el coeficiente medio de extinción molar cuando se utiliza Solochrome Cyanine R. S. con solución pura de aluminio era 65.160 que al pasar el aluminio a través de las extracciones según el método propuesto, queda reducido a 56.366. Esto representa una sensibilidad de 0,0004 $\mu\text{g.}$ de $\text{Al}^{+++}/\text{cm.}^2$.

C) APLICACIÓN DEL MÉTODO

Para la realización de esta fase final de nuestro trabajo, hemos elegido muestras patrón, que presentasen la mayor complejidad posible, a los efectos de poder someter el método, que proponemos, a las condiciones más rigurosas de trabajo.

Para ello, se pidieron a la British Chemical Standards, muestras del Bureau of Analysed Samples, cuya composición viene especificada en la adjunta tabla 10.

Cada muestra se hizo por triplicado, operando, de acuerdo con la técnica establecida en el apartado A) de este mismo capítulo, y verificando las medidas con la curva de calibrado del apartado B), figura VIII.

En la adjunta tabla 11, vienen expresados, los números de las muestras, las pesadas, el volumen o parte alícuota del que se parte, la densidad óptica medida en el espectrofotómetro, los $\mu\text{g.}$ de aluminio hallados, el valor medio de las determinaciones, el tanto por ciento de aluminio presente, y el error absoluto.

TABLA 11

Muestra de acero	Peso de muestra	Volumen	Densidad óptica	$\mu\text{g. Al}$ hallados	% Al hallado	Valor medio	Al presente %	Error
n.º 271	0.10123	50 ml.	0.183	9.4	0.00928	0.0088	0.008	+0.0008
	0.1038	50 ml.	0.175	8.8	0.00848			
	0.1011	50 ml.	0.165	8.7	0.00860			
n.º 273	0.2022	100 ml. tomando	0.260	13	0.0643	0.064	0.060	+0.004
	0.2046	10 ml. y	0.290	14	0.0684			
	0.2408	diluidos a 50 ml.	0.30	14.5	0.0602			
n.º 275	0.1035	50 ml.	0.372	17.8	0.0172	0.017	0.020	-0.003
	0.1397	50 ml.	0.525	24.5	0.0175			
	0.1015	50 ml.	0.370	17.5	0.0172			
n.º 277	0.1069	50 ml.	0.380	18	0.0168	0.0166	0.015	+0.0015
	0.1015	50 ml.	0.370	16.9	0.0169			
	0.1030	50 ml.	0.350	16.6	0.0161			
B.W. 7	0.1000	50 ml.	0.220	10.7	0.0107	0.011	0.013	-0.002
	0.1193	50 ml.	0.275	13.2	0.0112			
	0.10035	50 ml.	0.230	11.5	0.0115			
B.W. 9	0.2096	100 ml. tomando	0.242	12	0.0572	0.057	0.05	+0.007
	0.2046	10 ml. y	0.235	11.9	0.0583			
	0.2018	diluidos a 50 ml.	0.230	11.5	0.0569			

Del examen de los resultados obtenidos, se deduce, que el método es satisfactorio, para la determinación de trazas de aluminio, —dentro del intervalo de 5-30 $\mu\text{g.}$ —, en aceros ordinarios y especiales.

C A L C I O

I. — INTRODUCCION

Aunque han sido propuestos muchos métodos para la determinación del calcio, hasta relativamente hace poco tiempo no han aparecido en la literatura, métodos que permitan determinar pequeñas cantidades de calcio, sólo o en presencia de interferencias, por medidas espectrofotométricas.

De acuerdo con Sandell (1) los métodos pueden ser agrupados:

A) Métodos colorimétricos indirectos, basados en la precipitación del oxalato, fosfato, o cloroanilato de calcio y posterior medida colorimétrica del oxálico o fosfórico, por la acción reductora del primero sobre las sales céricas o formación del azul de molibdeno para el segundo, y en el caso del cloroanilato (40), tras separación del precipitado de cloroanilato de calcio, medida colorimétrica del resto del ión cloroanílico que permanece en solución. El reactivo no es selectivo.

Estos procedimientos presentan el grave inconveniente de depender de la completa separación del oxalato, fosfato o cloroanilato de calcio, en condiciones tan cuidadosas que se impidan los fenómenos de coprecipitación y se garantice la estequiometría del compuesto. Por otro lado, estos métodos llevan consigo operaciones de filtración o centrifugación, además, no se verifica nunca la medida directamente sobre el calcio.

B) Métodos directos. Estos son más ventajosos y la literatura nos presenta los siguientes.

1) *Método de la murexida* (purpurato amónico) (41). Este método, parece ser aplicable en el rango de 1-3 p.p.m. de calcio, pero exige una gran concentración de reactivo para asegurar la formación cuantitativa del complejo. Desgraciadamente el reactivo es inestable y en un período de 4 horas a temperatura ambiente y al pH de la determinación, se descompone un 50 % del reactivo. Por otro lado, todos los metales pesados interfieren y la tolerancia para el estroncio y bario es sólo de 1 y 5 p.p.m. respectivamente. El magnesio también forma color, y 400 p.p.m. de sulfato interfieren. Los resultados obtenidos por este método son poco reproducibles, aunque han sido ligeramente mejorados por Pollart y Martín (42).

2) *Método de la 0-cresolftaleína complejona* (42). Este método presenta también, los inconvenientes de no ser estable el color, hasta el extremo de tener que hacer las medidas inmediatamente, y si bien es cierto que es bastante sensible, las condiciones de trabajo tienen que ser cuidadosamente controladas para obtener resultados reproducibles.

3) *Método del glioxal* (bis 2 hidroxianil) (43). Este reactivo forma el complejo, calcio glioxal (bis 2 hidroxianil), de color rojo en medio alcalino, y permite la medida colorimétrica de calcio en presencia de otros cationes comunes incuyendo el magnesio, estroncio y hierro operando en el intervalo de 0,5-10 μ g. por mililitro.

El sistema coloreado es inestable y sólo cuando ha sido extraído en clo-

roformo, permanece estable por 15 minutos, pero si se mezclan el extracto clorofórmico y la fase acuosa, nuevamente el color vuelve a ser inestable.

El método requiere centrifugación y en el intervalo de 0 a 10 μg . obedece la ley de Lambert-Beer. La curva de calibrado aunque parece ser reproducible, debe de ser contrastada en cada determinación.

Actualmente la información sobre interferencias no es completa, si bien parece, que 10 veces la concentración en magnesio, y una décima de hierro o estroncio no interfieren. El estroncio da color con el reactivo, pero si al alcalinizar la solución, junto al hidróxido sódico, se agrega carbonato sódico, el ión carbonato, dificulta la formación del color, para concentraciones de 1/10 de la del calcio.

Los dos inconvenientes máximos de este reactivo estriban, en la necesidad de efectuar centrifugación y en la corta estabilidad del reactivo (15 minutos).

II. EL "CALCICHROME"

R. A. Close, y T. S. West (44), han sintetizado un nuevo reactivo para la investigación cualitativa, en medio alcalino de trazas de ión calcio, de alta selectividad y sensibilidad. Este reactivo, ha recibido la denominación de "Calcichrome" y es el ciclo, tris 7 (1-azo, hidroxinaftaleno, 3-6 ácido disulfónico). Aunque todavía no ha sido determinada su estructura definitivamente, la primera serie de experimentos realizada por los autores, les ha permitido designar como probable la estructura que se muestra en la figura IX, la cual corresponde a tres unidades ácidas diazoadas, acopladas por los azo-enlaces 1-7.

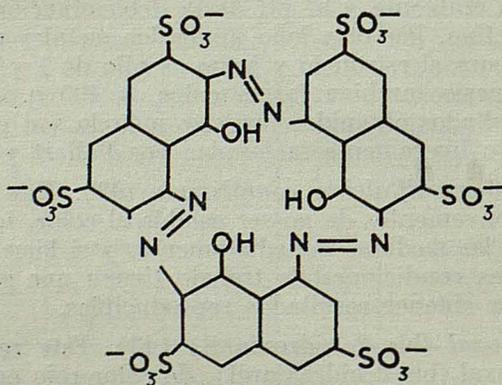


FIG. IX

Síntesis del "Calcichrome"

Para la síntesis de este reactivo, los autores han empleado la siguiente técnica: En solución clorhídrica se diazoa el 1-amino 8-naftol 3,6 ácido disulfónico y se autocopula introduciéndolo en hidróxido sódico concentrado, obteniéndose una solución de intenso color azul. Por acidificación de la mezcla con ácido clorhídrico, el color de la solución vira a rojo y al cabo de 12 horas virtualmente se ha verificado la precipitación completa del producto bruto.

La purificación se alcanza por disolución del producto obtenido en agua, precipitación del plomo en forma de cloruro de plomo y las trazas restantes como sulfuro, eliminando el exceso de H_2S con corriente de nitrógeno. La solución resultante se concentra al vacío, y se deja cristalizar. El producto así obtenido es puro, y está constituido por la forma ácida del reactivo.

Las propiedades químicas del "Calcichrome" han sido estudiadas por los citados autores y han encontrado que una solución acuosa del reactivo, al 0,5 % presenta entre el pH de 2 a 8,5, color rojo carmesí, entre 10 a 11,5 púrpura, azul a pH 13 y rojo oscuro en medio fuertemente alcalino. Estos cambios de color están de acuerdo con la suposición de tres protones ionizables.

Ensayos cualitativos se realizaron con 37 cationes utilizando seis soluciones buffer correspondientes a los pH 2; 4,6; 7; 10; 11,5 y 13, encontrando que sólo ocho iones (Ba, Ca, Cd, Cu, (I y II), La, Mg, V (IV), Zn), daban productos coloreados con el reactivo a pH inferiores a 12, pero a pH 13, sólo el calcio, formaba complejo coloreado.

La solución 10^{-4} M de Calcichrome en agua, permitió reconocer cualitativamente cantidades de calcio del orden de 0,25 $\mu g.$ a la dilución límite de 1:1.000.000, a pH 12.

Los citados autores, han ensayado también la valoración complexométrica, del calcio sólo y en presencia de bario y estroncio, con trans, 1,2 diamino cíclico hexano, ácido tetraacético (C. D. T. A.) como agente valorante y calcichrome como indiador.

La anormal selectividad de este hidroxiazo compuesto puede ser atribuida al agrupamiento cíclico de los grupos O-hidróxilos, en el centro de la molécula formando una "quelato-caja", dentro de la cual sólo puedan introducirse aquellos iones de un radio iónico apropiado. La anterior suposición la soporta el hecho de que el calcio ($r = 0,99$ A) da complejo, y no lo dan sus afines estroncio ($r = 1,12$ A) y bario ($r = 1,34$ A).

Close y West (44) en un estudio preliminar por el método de Job, deducen que la relación de iones calcio a unidades H ácido en la molécula, corresponde a la relación a 1 a 3, de acuerdo con la estructura atribuida de un trimero cíclico.

La autora de esta memoria, ha trabajado en el laboratorio de Química Analítica de la Universidad de Birmingham (Inglaterra), disfrutando una Beca de la British Welding Research Association, bajo la dirección del Doctor T. S. West, autor de este reactivo, quien ante las interesantes propiedades cualitativas encontradas, nos sugirió la idea de investigar sobre la aplicación del "Calcichrome" a la determinación cuantitativa espectrofotométrica de trazas de calcio.

III. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL "CALCICHROME" Y SU COMPLEJO CON EL CALCIO EN FUNCION DEL pH Y DEL TIEMPO

Close y West (44), en su trabajo ya habían señalado de una forma cualitativa que a partir de un pH 13, sólo el calcio formaba complejo coloreado.

El comienzo de nuestro trabajo tenía que ser el definir las condiciones óptimas de pH para la formación del complejo calcio-calcichrome, no sólo desde un punto de vista cualitativo sino relacionándolo con la curva espectrofotométrica.

Reactivos

Solución de calcio 10^{-1} M

Se disuelven 10,009 gr. de CaCO_3 "specpure", en la mínima cantidad necesaria de ácido clorhídrico, se calienta para eliminar el CO_2 , se deja enfriar y se diluye con agua destilada a 1 litro.

La solución así preparada es 10^{-1} M en calcio.

Por dilución de esta solución patrón se prepararon soluciones 10^{-3} M y 10^{-4} M de calcio. Estas soluciones contienen respectivamente 40 y 4 μg . de calcio por ml.

Solución de "Calcichrome" 10^{-3} M.

La solución se prepara disolviendo 0,5916 gr. de la sal sódica del reactivo en agua destilada y diluyendo a 1 l. La solución del reactivo es estable indefinidamente.

Solución Buffer pH 10

Esta solución se prepara adicionando 570 ml., de amoníaco ($d = 0,90$) (R. A.) a 70 gr. de cloruro amónico (R. A.) y diluyendo a 1 litro.

Soluciones Buffer de pH 11, 12 y mayor de 12

Se prepararon las siguientes soluciones: A) 7,505 gr. de glicina y 5,85 gr. de cloruro sódico disueltos en agua destilada haciendo un volumen total de 1 l. B) Solución 0,1 M de hidróxido sódico (4 gr. de NaOH (R. A.) en 1 litro).

pH = 11

50,5 ml. de la solución A), más 49,5 ml. de la solución B).

pH = 12

43 ml. de la solución A), mezclados con 57 ml. de la solución B).

pH > 12

10 ml. de la solución A) y 90 ml. de la solución B).

Aparatos

Espectrofotómetro Unicam S. P. 600, no registrador con cubetas de 1 cm.

Espectrofotómetro Hilger "Ultrascan" con recording automático y cubetas de 4 cm.

pH metro Beckman, modelo G, con electrodos de vidrio y calomelanos saturado.

Técnica operatoria

Tomamos 10 ml. de la solución 10^{-3} M, de calcichrome, 10 ml. de la solución 10^{-3} M de calcio y 10 ml. de la solución buffer correspondiente, diluyendo a 100 ml. en matraz aforado. Por otro lado preparamos un blanco en las mismas condiciones, pero sin calcio. Aguardamos 90 minutos para dejar desarrollar el color completamente y se verificaron las medidas espectrofotométricas en cubetas de 1 cm., en el intervalo de longitud de onda de 460 a 600 m μ . Los resultados vienen resumidos en la tabla 12 y figura X.

TABLA 12

C. 1 cm.	pH = 10		pH = 11		pH = 12		pH > 12	
	D.O. del reactivo	D.O. del react. + Ca ⁺⁺	D.O. del reactivo	D.O. del react. + Ca ⁺⁺	D.O. del reactivo	D.O. del react. + Ca ⁺⁺	D.O. del reactivo	D.O. del react. + Ca ⁺⁺
460	0.20	0.215	0.205	0.27	0.196	0.25	0.155	0.235
470	0.22	0.238	0.228	0.30	0.209	0.27 ₅	0.155	0.257
480	0.24 ₃	0.26 ₂	0.25	0.33 ₅	0.22 ₄	0.31	0.16	0.28 ₅
490	0.27	0.29 ₂	0.28 ₃	0.38 ₅	0.24 ₄	0.35 ₄	0.17	0.31 ₇
500	0.29 ₅	0.32	0.30 ₅	0.42	0.26 ₅	0.39	0.18 ₄	0.34 ₈
510	0.33	0.355	0.34	0.45 ₅	0.27 ₇	0.42 ₈	0.20 ₂	0.37 ₂
520	0.35 ₃	0.37	0.36 ₅	0.46 ₈	0.31 ₅	0.44	0.22 ₉	0.38 ₈
530	0.39 ₂	0.40 ₅	0.40 ₅	0.46 ₈	0.34 ₄	0.42 ₃	0.25 ₈	0.39
540	0.42 ₃	0.43	0.43 ₃	0.46	0.37 ₇	0.40	0.30	0.37 ₅
550	0.46 ₇	0.45 ₅	0.46	0.42	0.40 ₇	0.36 ₂	0.34	0.34 ₉
560	0.50	0.46 ₈	0.47 ₅	0.38 ₄	0.43	0.318	0.37 ₅	0.31 ₅
570	0.51	0.46 ₈	0.48	0.31	0.44 ₅	0.27	0.40 ₅	0.27 ₈
580	0.50	0.45 ₃	0.47	0.26 ₅	0.45	0.23	0.43 ₃	0.24 ₅
590	0.47 ₅	0.42	0.44 ₄	0.22	0.44 ₅	0.19	0.45	0.216
600	0.43 ₅	0.38	0.40 ₅	0.180	0.43 ₄	0.15	0.45 ₅	0.19

Del examen de las gráficas de la figura X, se deduce, que a partir del pH 12, es máxima la diferencia entre la densidad óptica del calcichrome y de su complejo con el calcio.

Esta misma diferencia se sigue manteniendo prácticamente igual para pH mayores de 12, y como cuanto mayor es la alcalinidad, mayores perturbaciones pueden producirse, por el CO₂ del aire, etc., deducimos que el pH óptimo para esta determinación es 12.

Una vez determinado en estos ensayos preliminares el pH óptimo, hemos considerado conveniente conocer la curva espectrofotométrica completa del reactivo y del complejo de calcio a pH 12, empleando el espectrofo-

tómetro Hilger "Ultrascan" con recording automático que nos permite recorrer toda la gama de longitudes de onda desde 200-700 $m\mu$., registrando los respectivos valores de densidad óptica.

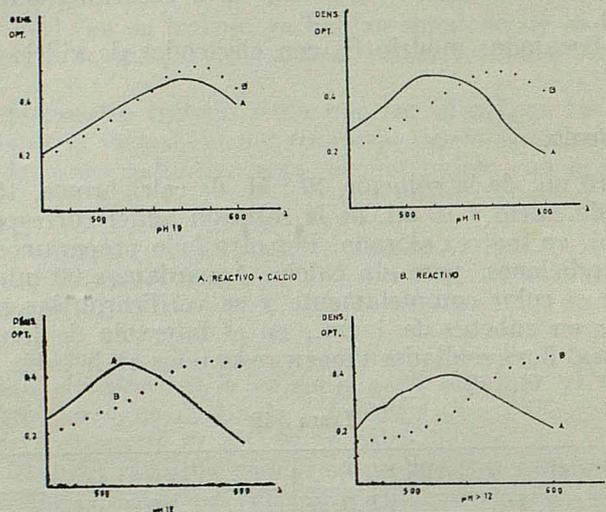


FIG. X

Para ello se preparó una solución que contenía 10 ml. de la solución 10^{-3} M. de calcio, 10 ml. de la solución 10^{-3} M de calcichrome y 10 ml. de la solución buffer de pH 12. Se diluyó a 100 ml. en matraz aforado.

Por otro lado se preparó una solución de idénticas cantidades de calcichrome y buffer, pero sin calcio, en un volumen de 100 ml. Las medidas las verificamos en cubetas de 4 cm.

Los espectros obtenidos se muestran en la figura XI.

La curva A corresponde al complejo calcio-calcichrome y la B al calcichrome sólo.

La máxima absorción para el complejo calcio-calcichrome corresponde a una longitud de onda de 530 $m\mu$., y a 615 $m\mu$. para el reactivo solo.

Del examen de la figura XI se deduce, que la máxima diferencia entre la absorción del reactivo y el complejo corresponde a 510 $m\mu$., longitud de onda que permite efectuar las medidas espectrofotométricas positivamente.

Pero si nos fijamos que la densidad óptica a partir de los 530 $m\mu$. y hasta los 700 $m\mu$., decae rápidamente para el complejo de calcio, mientras que el reactivo solo, mantiene su pico de máxima densidad óptica a 615 $m\mu$., se deduce, que a 615 $m\mu$., puede ser efectuada la medida de la absorción con una precisión 3 ó 4 veces mayor.

El complejo de calcio también exhibe un intenso pico en la región de U. V. a 299 $m\mu$ (pH 12), mientras que el reactivo muestra una fuerte banda a 310 $m\mu$ lo cual nos indica que en estas condiciones podía ser efectuada la medida, pero teniendo presente que ninguna ventaja tenemos al trabajar

en la zona del U. V., debido a la alta absorción de fondo, consideramos que la longitud de onda óptima es la de 615 $m\mu$.

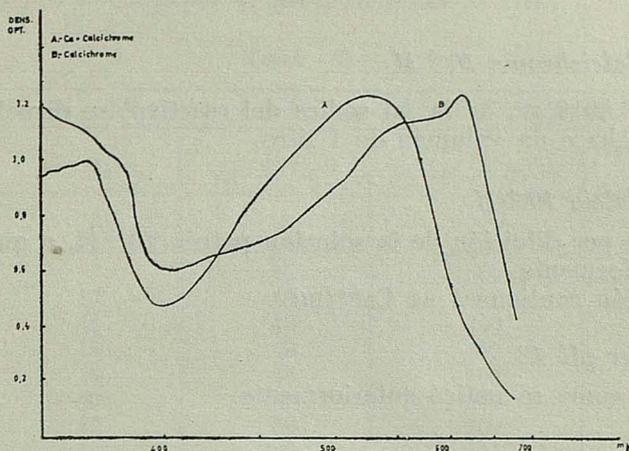


FIG. XI

Cuando la longitud de onda empleada es 615 $m\mu$, y para obtener lecturas positivas de densidad óptica, se invierte el proceso normal de medida en espectrofotometría, es decir, el valor de cero en el aparato se obtiene con la solución problema y el valor de la densidad óptica se lee con la solución patrón o blanco. Este proceso se repite con las diferentes soluciones problema, poniendo siempre a cero el aparato con ellas.

Formación del color

La estabilidad y el tiempo necesario para la formación del sistema coloreado, la examinamos preparando una solución del complejo de calcio y otra en blanco, en las mismas condiciones que han sido preparadas para el estudio de la curva espectrofotométrica y midiendo las respectivas absorbancias a intervalos de tiempo variables durante varias horas.

Este estudio reveló que el color del sistema se desarrollaba cuantitativamente a los 30 minutos y al cabo de 24 horas permanecía la absorción sin variación ninguna. En consecuencia, en todas las medidas posteriores y para establecer una uniformidad, hemos realizado las medidas a la hora de su preparación.

Conviene advertir que por trabajar a alto pH (pH 12) y para evitar las posibles anomalías, que pudiese producir la absorción de CO_2 por el sistema, las cubetas que hemos empleado han sido siempre cerradas.

IV. CURVAS DE CALIBRADO Y COEFICIENTES DE EXTINCIÓN MOLAR

Reactivos

Solución de Calcichrome 10^{-3} M

Se pesan 0,5916 gr. de la sal sódica del reactivo, se disuelven en agua destilada y se hace un volumen de 1 litro.

Solución de Calcio 10^{-4} M

Se prepara por dilución de la solución patrón 10^{-1} M, a que nos hemos referido anteriormente.

Esta solución contiene 4 μg Ca^{++} /ml.

Solución Buffer pH 12

Preparada como se indicó anteriormente.

Aparatos

Espectrofotómetro Unicam S. P. 600 con subetas de 4 cm.

pH metro Beckman, modelo G, electrodos de vidrio y calomelanos saturado.

Curva de calibrado de 0-120 μg de Ca^{++}

Técnica operatoria

En sendos matraces aforados de 100 ml., se introdujeron, midiendo con pipeta, volumen variables de la solución 10^{-4} M de calcio (2 a 30 ml.), 10 ml. de la solución buffer de pH 12, y 20 ml. de la solución de calcichrome 10^{-3} M, diluyendo con agua destilada a 100 ml.

Simultáneamente se preparó una solución patrón conteniendo idénticas cantidades de buffer y calcichrome pero sin calcio, a la misma dilución.

Se dejaron en reposo una hora para el total desarrollo del color, y seguidamente se leyeron los valores de la densidad óptica a 510 $m\mu$, en cubetas de 4 cm. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 13 y figura XII:

Examinando la tabla 13 y figura XII, vemos que la variación de la densidad óptica en función de los μg de calcio, para el intervalo de 0-120 μg , es una línea recta que pasa por el origen de coordenadas, es decir, se cumple la ley de Lambert-Beer, con unos valores de densidad óptica que oscilan de 0,045 (8 μg de calcio) a 0,61 (120 μg de calcio). Es decir, que en este intervalo de 0-120 μg de calcio, se puede verificar la medida espectrofotométrica con la suficiente precisión. No obstante, para concentraciones pequeñas, inferiores a 70 μg , las medidas se efectuarán con menor precisión que para mayores concentraciones (de 70 a 120 μg de calcio).

Como ya hemos visto anteriormente, a 615 $m\mu$ podíamos tener una sensibilidad mucho mayor sin más que invertir el proceso de medida, es decir, para obtener lecturas positivas de densidad óptica, el valor de cero del aparato se obtiene con la solución problema y el valor de la densidad óptica

se lee con la solución patrón o blanco. En consecuencia, hemos procedido a la obtención de curvas de calibrado, comparativas, en los intervalos de 0 a 10 μg de calcio y de 10-70 μg de calcio, midiendo a 510 $m\mu$ (procedimiento directo) y a 615 $m\mu$ por el procedimiento inverso.

TABLA 13

Cubetas 4 cm.; pH = 12; $\lambda = 510 m\mu$. 20 ml. Calcichrome $10^{-3} M$

<i>n.º</i>	<i>ml. Ca⁺²</i>	<i>$\mu\text{g. de Ca}^{+2}$</i>	<i>Dilución en ml.</i>	<i>Densidad óptica a 510 $m\mu$.</i>
1	2	8	100	0.045
2	5	20	100	0.105
3	7	28	100	0.145
4	10	40	100	0.205
5	12	48	100	0.245
6	15	60	100	0.31
7	17	68	100	0.35
8	20	80	100	0.41
9	22	88	100	0.45
10	25	100	100	0.51
11	27	108	100	0.55
12	30	120	100	0.61

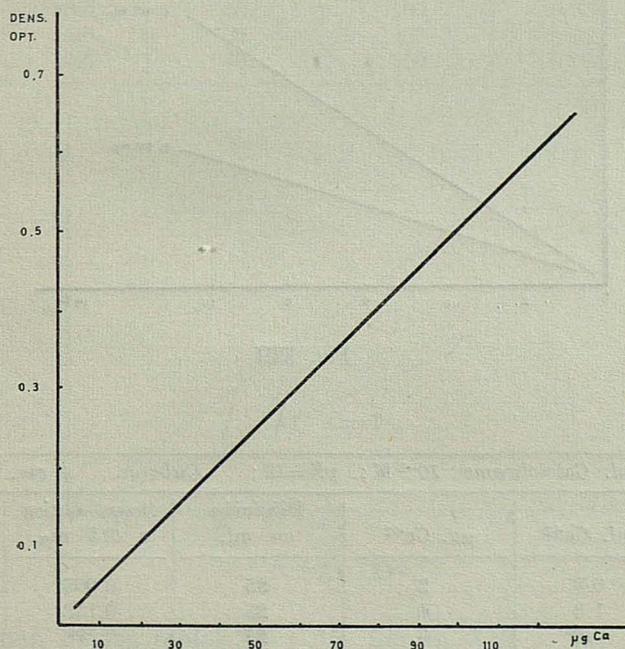


FIG. XII

Curva de calibrado de 0-10 μg de Ca^{++}

Técnica operatoria

En sendos matraces aforados de 25 ml., se introdujeron, midiendo con pipeta, volúmenes variables de la solución 10^{-4} M de calcio (0,5-2,5 ml.), 2 ml. de la solución de buffer de pH 12, 2 ml. de la solución de calcichrome 10^{-3} M, diluyendo a 25 ml.

La solución patrón contenía idénticas cantidades de buffer y calcichrome, a la misma diluición, pero sin contener calcio.

Se dejaron en reposo las soluciones durante una hora para el total desarrollo del color y seguidamente se hicieron las medidas de la densidad óptica a 615 $m\mu$. (procedimiento inverso) y a 510 $m\mu$. (procedimiento directo), en cubetas de 4 cm.

Los resultados vienen resumidos en la figura XIII (A y B) y tabla 14.

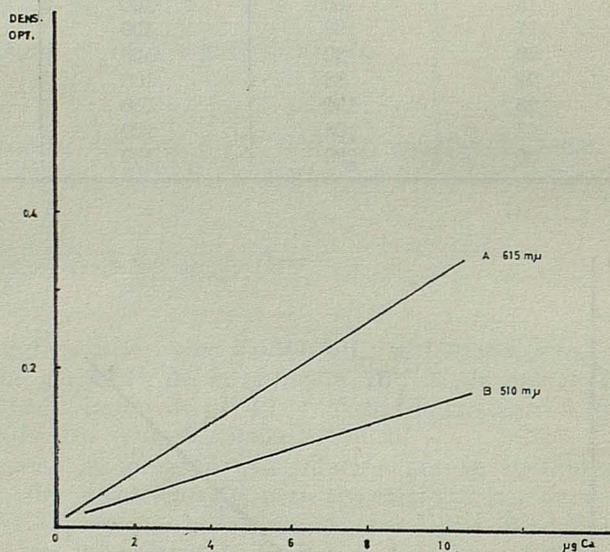


FIG. XIII

TABLA 14

2 ml. Calcichrome 10^{-3} M; pH=12; Cubetas 4 cm.					
Núms.	ml. Ca^{+2}	μg . Ca^{+2}	Diluición en ml.	Dens. óptica a 615 $m\mu$.	Dens. óptica a 510 $m\mu$.
1	0.5	2	25	0.066	0.04
2	1.0	4	25	0.132	0.060
3	1.5	6	25	0.198	0.093
4	2.0	8	25	0.260	0.128
5	2.5	10	25	0.325	0.159

Curva de calibrado de 10-70 μg de Ca^{++}

Técnica operatoria

En matraces aforados de 100 ml., se introdujeron, midiendo con pipeta, volúmenes variables de la solución 10^{-4} M de calcio (2,5-17,5 ml.), 10 ml. de la solución buffer (pH 12) y finalmente 10 ml. de la solución de calchi-chrome 10^{-3} M, y diluyendo a un volumen total de 100 ml.

Una solución blanco, contenía las mismas cantidades de buffer y reactivo a la misma diluición, pero sin calcio.

Se dejó desarrollar el color durante una hora y se hicieron las medidas de la densidad óptica a 615 $m\mu$. (procedimiento inverso) y a 510 $m\mu$. (procedimiento directo), en cubetas de 4 cm.

Los resultados vienen expresados en la tabla 15 y figura XIV (A y B).

TABLA 15

$\text{pH} = 12$					
Núms.	ml. Ca^{+2}	μg Ca^{+2}	Diluición en ml.	Dens. óptica a 615 $m\mu$.	Dens. óptica $\lambda = 510 m\mu$.
1	2.5	10	100	0.075	0.045
2	5.0	20	100	0.155	0.085
3	7.5	30	100	0.225	0.125
4	10.0	40	100	0.295	0.170
5	12.5	50	100	0.375	0.215
6	15.0	60	100	0.453	0.26
7	17.5	70	100	0.535	0.305

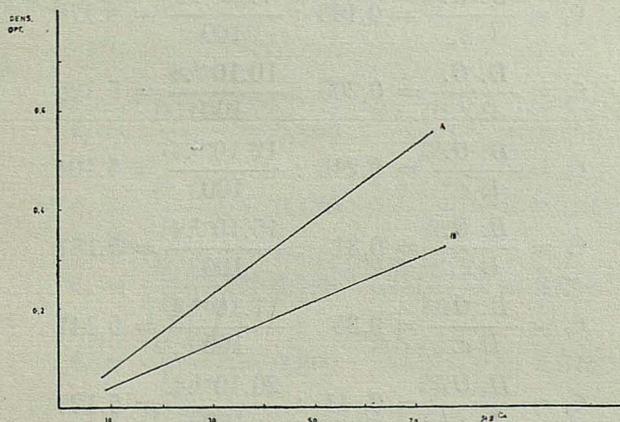


FIG. XIV

Del examen de las tablas 14 y 15, figuras XIII y XIV, se deduce que tanto en el caso de efectuar las medidas a 510 $m\mu$ ó 615 $m\mu$, las gráficas son líneas rectas y se cumple la ley de Lambert-Beer, pudiendo efectuarse

las medidas de densidad óptica a la longitud de onda a 510 m μ con suficiente sensibilidad, pero como ya anticipábamos anteriormente las medidas a 615 m μ (procedimiento inverso), nos permitirán trabajar con mayor sensibilidad.

Coefficiente de extinción molar

Entre la densidad óptica, el coeficiente de extinción molecular, el espesor de las cubetas y la concentración de la sustancia coloreada existe la relación: $D. O. = \epsilon l. c.$ como ya hemos visto en el capítulo del aluminio.

La anterior expresión nos permitirá calcular el valor del coeficiente de extinción molar para las distintas longitudes de onda utilizadas.

Según la terminología de Sandell (1), la sensibilidad representa el número de microgramos de elemento transformados en elemento coloreado que en una columna de un cm.² de sección tiene una densidad óptica de 0,001.

Así pues, para $\log. I_0/I = 0,001$, las sensibilidades nos resultarán de dividir el peso atómico del elemento por el coeficiente de extinción molar.

Coefficiente de extinción molar para la gráfica de la figura XII

Para 510 m μ .

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,045 : \frac{2.10^{-4}.4}{100} = 5.625$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,105 : \frac{5.10^{-4}.4}{100} = 5.250$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,145 : \frac{7.10^{-4}.4}{100} = 5.178$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,205 : \frac{10.10^{-4}.4}{100} = 5.125$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,245 : \frac{12.10^{-4}.4}{100} = 5.104$$

$$\epsilon_6 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,31 : \frac{15.10^{-4}.4}{100} = 5.167$$

$$\epsilon_7 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,35 : \frac{17.10^{-4}.4}{100} = 5.147$$

$$\epsilon_8 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,41 : \frac{20.10^{-4}.4}{100} = 5.125$$

$$\epsilon_9 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,45 : \frac{22.10^{-4}.4}{100} = 5.113$$

$$\epsilon_{10} = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,51 : \frac{25.20^{-4}.4}{100} = 5.100$$

$$\epsilon_{11} = \frac{D. D.}{l. c.} = 0,55 : \frac{27 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 5.092$$

$$\epsilon_{12} = \frac{D. D.}{l. c.} = 0,61 : \frac{30 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 5.083$$

Esto representa un coeficiente de extinción molar medio $\epsilon_{510 \text{ m}\mu} = 5.175$ y un índice de sensibilidad 0,007 $\mu\text{g.}$ de calcio por centímetro cuadrado.

Coeficiente de extinción para las gráficas de la Figura XIII

Para 510 m μ .

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,040 : \frac{0,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{25} = 5.000$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,060 : \frac{1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{25} = 3.750$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,093 : \frac{1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{25} = 3.875$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,128 : \frac{2,0 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{25} = 4.000$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,159 : \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{25} = 3.975$$

El coeficiente medio de extinción molar es $\epsilon_{510 \text{ m}\mu} = 4.120$, lo cual representa una sensibilidad de 0.009 $\mu\text{g. Ca}^{++}/\text{cm}^2$.

Para 615 m μ .

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,066 : \frac{0,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{25} = 8.250$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,130 : \frac{1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{25} = 8.125$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,198 : \frac{1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{25} = 8.250$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,260 : \frac{2,0 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{25} = 8.375$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,325 : \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{25} = 8.175$$

El valor medio del coeficiente de extinción molar para 615 m μ . es $\epsilon_{615 \text{ m}\mu} = 8.235$, que para $\log I_0/I = 0,001$, representa una sensibilidad de 0,004 $\mu\text{g. Ca}^{++}/\text{cm}^2$.

Coefficiente de extinción molar para las gráficas de la figura XIV

Para 510 m μ .

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,045 : \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.500$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,085 : \frac{5,0 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.250$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,125 : \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.167$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,170 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.250$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,215 : \frac{12,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.300$$

$$\epsilon_6 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,260 : \frac{15,0 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.334$$

$$\epsilon_7 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,305 : \frac{17,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.357$$

El coeficiente de extinción molar medio tiene un valor de $\epsilon_{510 \text{ m}\mu} = 4.300$ y representa una sensibilidad de 0,009 $\mu\text{g. de Ca}^{++}/\text{cm}^2$.

Para 615 m μ .

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,075 : \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 7.500$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,155 : \frac{5,0 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 7.750$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,255 : \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 7.500$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,295 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 7.375$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,375 : \frac{12,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 7.500$$

$$\epsilon_6 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,453 : \frac{15 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 7.550$$

$$\epsilon_7 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,535 : \frac{17,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 7.643$$

El coeficiente de extinción molar medio a 615 m μ . es $\epsilon_{615 \text{ m}\mu} = 7.545$, que para $\log I_0/I = 0,001$ representa una sensibilidad de 0,005 $\mu\text{g. Ca}^{++}/\text{cm}^2$.

Los resultados obtenidos para el coeficiente de extinción molar medio, nos dan los siguientes valores:

$$70-120 \mu\text{g. Ca}^{++} \epsilon_{510 \text{ m}\mu} = 5.175, \text{ sensibilidad } 0,007$$

$$0-10 \mu\text{g. Ca}^{++} \epsilon_{510 \text{ m}\mu} = 4.120, \text{ sensibilidad } 0,009$$

$$10-70 \mu\text{g. Ca}^{++} \epsilon_{510 \text{ m}\mu} = 4.300, \text{ sensibilidad } 0,009$$

$$0-10 \mu\text{g. Ca}^{++} \epsilon_{615 \text{ m}\mu} = 8.235, \text{ sensibilidad } 0,004$$

$$10-70 \mu\text{g. Ca}^{++} \epsilon_{615 \text{ m}\mu} = 7.545, \text{ sensibilidad } 0,005$$

Es decir, que como ya indicábamos en las experiencias previas, en el intervalo, de 0 a 70 $\mu\text{g.}$ de calcio, la sensibilidad es mucho mayor haciendo las medidas de densidad óptica bajo una longitud de onda de 615 m μ (procedimiento inverso), en cambio, para concentraciones de 70 a 120 $\mu\text{g.}$ se pueden hacer las medidas perfectamente a 510 m μ (procedimiento directo), sin cambio importante en la sensibilidad del método.

V. EFECTO DE IONES EXTRAÑOS

a) Bario y Estroncio

Conocer la influencia que el bario y el estroncio puedan ejercer en la determinación espectrofotométrica de trazas de calcio, es de gran importancia, puesto que estos iones acompañan con gran frecuencia al calcio y por tanto la utilidad del método dependerá de la interferencia que estos iones puedan ejercer.

Deseando conocer la eficiencia de este reactivo en las condiciones más adversas, hemos realizado estudios con cantidades de 200 $\mu\text{g.}$ hasta 5.000 $\mu\text{g.}$ de estos iones.

Lo primero que necesitamos estudiar es el comportamiento espectrofotométrico de los tres metales alcalino térreos frente al calcichrome, determinando las respectivas curvas espectrofotométricas.

Reactivos

Solución de Calcichrome 10^{-3} M

0,5916 gr. de la sal sódica del reactivo, disueltos en agua destilada y diluidos a un litro.

Solución de calcio 10^{-3} M.

Preparada por dilución de la solución patrón 10^{-1} M.

Esta solución contiene 40 $\mu\text{g. Ca}^{++}/\text{ml.}$

Solución de Bario $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Preparada pesando 0,3 gr. de carbonato de Bario "Specpure", disueltos en la mínima cantidad de ácido clorhídrico, calentando para eliminar el

CO₂, y después de enfriar, diluida a un litro en matraz aforado, con agua destilada. Esta solución contiene 200 µg. de Ba⁺⁺/ml.

Solución de Estroncio 2,3.10⁻³ M.

Se preparó pesando 0,3396 gr. de carbonato de estroncio "Specpure" y disolviendo en la mínima cantidad de HCl. Después de calentar la solución y enfriarla, se diluyó a un litro en matraz aforado, con agua destilada.

Esta solución contiene 200 µg. de Sr⁺⁺/ml.

Solución Buffer pH 12

Preparada como se indicó anteriormente.

Aparatos

Espectrofotómetro Hilger "Ultrascan" con recording automático y cubetas de 4 cm.

pH metro Beckman, modelo G, con electrodos de vidrio y calomelanos saturado.

Técnica operatoria

Preparamos las 4 soluciones siguientes:

A) *Complejo de Calcio.* — 10 ml. de solución 10⁻³ M de calcio, 10 ml. de la solución buffer de pH 12, 10 ml. de solución 10⁻³ M de calcichrome diluyendo a un volumen total de 100 ml.

B) *Calcichrome + Estroncio.* — 10 ml. de la solución de estroncio 2,3.10⁻³ M (2.000 µg. de Sr.), 10 ml. de la solución buffer de pH 12, 10 ml. de solución 10⁻³ M de Calcichrome con un volumen total de 100 ml.

C) *Calcichrome.* — 10 ml. de solución buffer de pH 12, 10 ml. de solución de calcichrome 10⁻³ M y diluidos a 100 ml.

D) *Calcichrome + Bario.* — 10 ml. de la solución de bario 1,5.10⁻³ M (2.000 µg. de Ba), 10 ml. de la solución buffer pH 12, 10 ml. de calcichrome 10⁻³ M, y se diluye a 100 ml.

Se dejaron durante una hora para desarrollar el color, y seguidamente se llevaron al espectrofotómetro para determinar las densidades ópticas respectivas en el intervalo de 300-700 mµ. figura XV.

Examinando las curvas densidad óptica — longitud de onda de la figura XV, se ve inmediatamente que la curva B (estroncio más calcichrome) y la curva D (bario más calcichrome) son prácticamente iguales a la curva C, (calcichrome), salvo las ligeras variaciones debidas naturalmente a la gran concentración de iones bario y estroncio introducidos, es decir, se comprueba plenamente que no hay formación de complejo, a diferencia de la curva A (complejo calcio-calcichrome) que manifiesta las variaciones en los máximos y mínimos de la densidad óptica correspondientes a la formación de un complejo con distintos picos en la absorción.

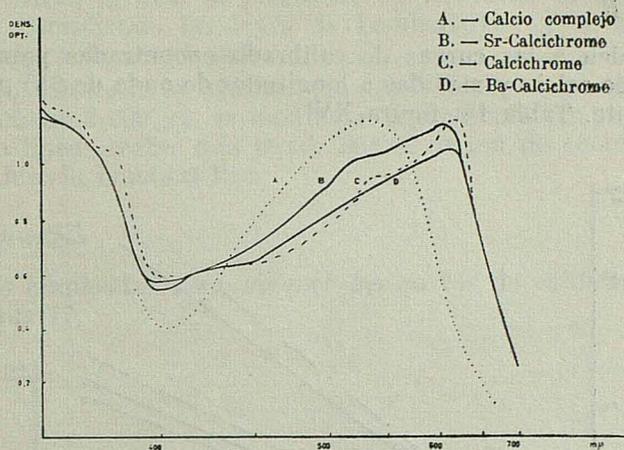


FIG. XV

Curvas de calibrado en presencia de Ba y Sr

Aunque hemos comprobado que el bario y estroncio no forman complejo con el calcichrome y por tanto no interfieren, es necesario comprobar a qué grado la presencia de estos iones modifican las gráficas densidad óptica — $\mu\text{g.}$ de calcio.

Para estudiar estos extremos, hemos procedido a nuevas curvas de calibrado en presencia de cantidades variables de bario y estroncio.

Efecto del Bario

Soluciones empleadas para obtener las curvas de calibrado de la tabla 16 y figura XVI.

TABLA 16

pH = 12; Cubetas 4 cm.; 10 ml. Calcichrome

Núms.	$\mu\text{g. Ca}^{+2}$	$\mu\text{g. Ca}^{+2}$	Diluición en ml.	Dens. óptica a 510 $m\mu$.	Dens. óptica a 615 $m\mu$.
1	20	200	100	0.095	0.16
2	30	200	100	0.15	0.23
3	40	200	100	0.190	0.30
4	50	200	100	0.240	0.375
5	60	200	100	0.290	0.450
6	20	2.000	100	0.080	0.175
7	30	2.000	100	0.12	0.25
8	40	2.000	100	0.16	0.335
9	50	2.000	100	0.20	0.42
10	60	2.000	100	0.24	0.50

Gráficas A y B

Corresponden a las curvas de calibrado encontradas para el intervalo de 10-70 μg . de calcio y medidas a longitudes de onda de 615 $m\mu$. y 510 $m\mu$. respectivamente. Tabla 15, figura XVI.

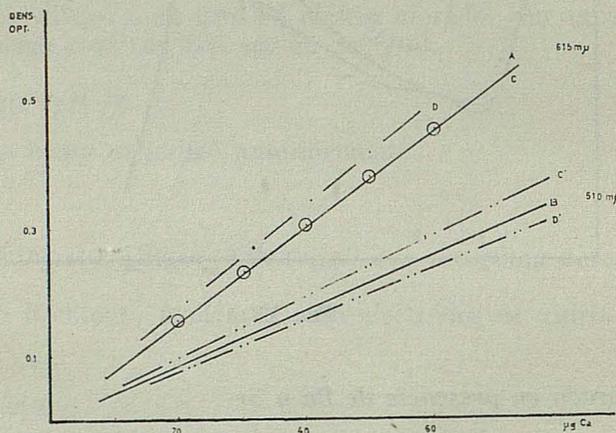


FIG. XVI

Gráficas C y C'

En matraces aforados de 100 ml., se introdujeron, midiendo con pipeta, volúmenes variables de la solución 10^{-4} M de Calcio (2,5-17,5 ml), 10 ml. de la solución buffer de pH 12, 10 ml. de solución $1,5 \cdot 10^{-4}$ M de Bario (200 μg . de bario), y 10 ml. de solución de calcichrome 10^{-3} M, diluyendo con agua destilada a 100 ml.

Gráficas D y D'

En matraces aforados de 100 ml., se introdujeron, midiendo con pipeta, volúmenes variables de la solución 10^{-4} M de calcio (2,5-17,5 ml.), 10 ml. de la solución buffer de pH 12, 10 ml. de solución $1,5 \cdot 10^{-3}$ M de bario (2.000 μg . de bario) y 10 ml. de solución 10^{-3} M de calcichrome, diluyendo a 100 ml.

La solución blanco contenía las mismas cantidades de buffer y calcichrome a la misma diluición, pero sin calcio ni bario.

Se dejó desarrollar el color durante una hora y se midieron con el espectrofotómetro Unicam S. P. 600, las densidades ópticas, en cubetas de 4 cm., a 615 $m\mu$ (procedimiento inverso) gráficas C y D, y a 510 $m\mu$ (procedimiento directo) gráficas C' y D'.

La figura XVI, nos muestra claramente como a 615 $m\mu$, y con un contenido de bario de hasta 200 μg la gráfica coincide *exactamente* con la obtenida en el caso del complejo calcio-calcichrome, y para contenidos de

2.000 μg . de bario, si bien la pendiente de la gráfica se modifica ligeramente, sigue cumpliendo las leyes de Lambert-Beer y es una recta que pasa por el origen de coordenadas.

A 510 $m\mu$, tanto en la gráfica que contiene 200 μg , de bario, como en la que contiene 2.000 μg , se modifican ligeramente las pendientes, pero siguen siendo líneas rectas que pasan por el origen de coordenadas, cumpliéndose la ley de Lambert-Beer.

Efecto del estroncio

Soluciones empleadas para obtener las curvas de calibrado de la figura XVII y tabla 17.

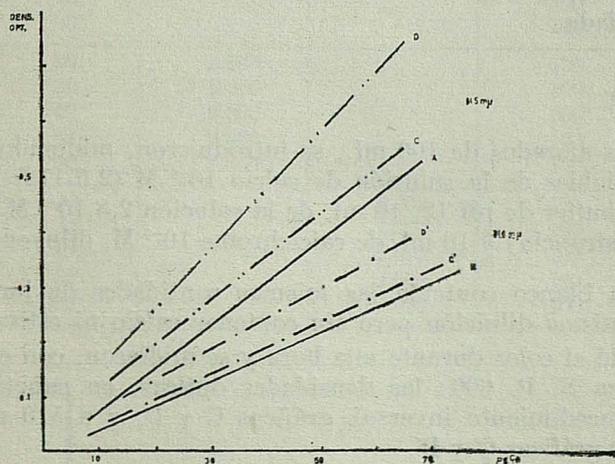


FIG. XVII

TABLA 17

<i>pH = 12; Cubetas 4 cm. 10 ml. Calcichrome</i>					
<i>N₀ms.</i>	<i>μg. Ca⁺²</i>	<i>μg. Sr⁺²</i>	<i>Dilución</i>	<i>Dens. óptica a 510 mμ.</i>	<i>Dens. óptica a 615 mμ.</i>
1	20	200	100	0.095	0.19
2	30	200	100	0.14	0.27
3	40	200	100	0.19	0.35
4	50	200	100	0.23	0.425
5	60	200	100	0.28	0.51
6	20	2.000	100	0.125	0.25
7	30	2.000	100	0.175	0.36
8	40	2.000	100	0.24	0.47
9	50	2.000	100	0.29	0.57
10	60	2.000	100	0.345	0.66

Gráficas A y B

Corresponden a las curvas de calibrado encontradas para el intervalo de 10-70 $\mu\text{g.}$ de calcio y medidas a longitudes de onda de 615 $m\mu.$ y 510 $m\mu.$ respectivamente, tabla 15 y figura XIV.

Gráficas C y C'

En matraces aforados de 100 ml., se introdujeron, midiendo con pipeta, volúmenes variables de la solución 10^{-4} M de calcio (2,5-17,5 ml.), 10 ml. de la solución buffer de pH 12, 10 ml. de la solución $2,3 \cdot 10^{-4}$ M de estroncio (200 $\mu\text{g.}$ de estroncio), 10 ml. de calcichrome 10^{-3} M y diluidos a 100 ml. con agua destilada.

Gráficas D y D'

En matraces aforados de 100 ml., se introdujeron, midiendo con pipeta, volúmenes variables de la solución de calcio 10^{-4} M (2,5-17,5 ml.), 10 ml. de la solución buffer de pH 12, 10 ml. de la solución $2,3 \cdot 10^{-3}$ M de estroncio (2.000 $\mu\text{g.}$ de estroncio) y 10 ml. de calcichrome 10^{-3} M, diluyendo a 100 ml.

La solución blanco contenía las mismas cantidades de buffer y calcichrome, a la misma dilución pero sin contener calcio ni estroncio.

Se desarrolló el color durante una hora y se midieron, con el espectrofotómetro Unicam S. P. 600; las densidades ópticas, en cubetas de 4 cm. a 615 $m\mu.$ (procedimiento inverso), gráficas C y D, y a 510 $m\mu.$ (procedimiento directo) gráficas C' y D'.

La figura XVII, nos muestra como a 615 $m\mu.$, con un contenido de estroncio de hasta 200 $\mu\text{g.}$, la gráfica se ha desplazado ligeramente, y con un contenido de hasta 2.000 $\mu\text{g.}$ de estroncio, el desplazamiento es mayor, aumentando la pendiente de la gráfica.

A 510 $m\mu.$, se repite exactamente lo mismo, si bien menos acentuadamente.

En todos los casos las gráficas son líneas rectas que pasan por el origen de coordenadas y cumplen la ley de Lambert-Beer:

Como hemos visto a 615 $m\mu.$, la presencia de hasta 200 $\mu\text{g.}$ de bario, no ejerce ninguna influencia en la medida espectrofotométrica del calcio, y la presencia de hasta 200 $\mu\text{g.}$ de estroncio, si bien traslada ligeramente la gráfica, ésta sigue teniendo prácticamente la misma pendiente.

Cuando las concentraciones de los iones bario o estroncio son de 2.000 $\mu\text{g.}$, las pendientes de las rectas se modifican apreciablemente, mucho más en el caso del estroncio que en el del bario.

Por esto, y al objeto de establecer claramente la influencia de estos iones, hemos procedido a nuevas curvas de calibrado, medidas a 615 $m\mu.$ con cantidades de bario o de estroncio de 2.000 $\mu\text{g.}$, pero introduciendo en el blanco también la misma cantidad del ión extraño.

En estas condiciones han sido obtenidas la tabla 18 y gráficas de la figura XVIII.

TABLA 18

$pH = 12$; $\lambda 615 m\mu$; 10 ml. Calcichrome

Núms.	$\mu g. Ca^{+2}$	$\mu g. Ba^{+2}$	$\mu g. Sr^{+2}$	Dilución en ml.	Dens. óptica a 615 $m\mu$.
1	10			100	0.075
2	20			100	0.155
3	30			100	0.255
4	40			100	0.295
5	50			100	0.375
6	60			100	0.453
7	20	2.000		100	0.095
8	30	2.000		100	0.145
9	40	2.000		100	0.20
10	50	2.000		100	0.25
11	60	2.000		100	0.30
12	20		2.000	100	0.075
13	30		2.000	100	0.115
14	40		2.000	100	0.16
15	50		2.000	100	0.195
16	60		2.000	100	0.24

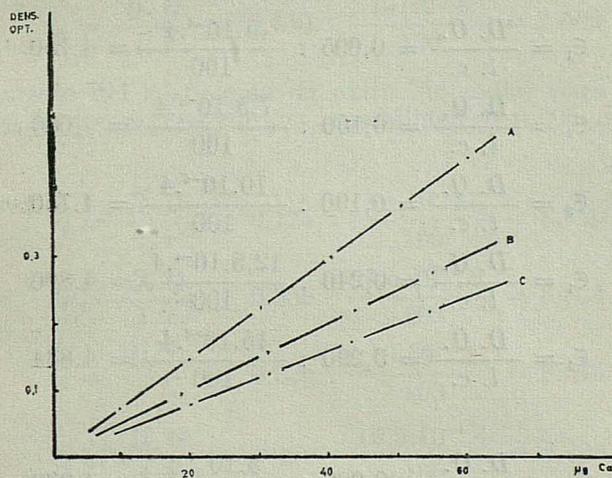


FIG. XVIII

Gráfica A

Corresponde a la curva de calibrado encontrada para el intervalo 10-70 μg de calcio y medida a la longitud de onda de 615 $m\mu$.

Gráfica B

Corresponde a la curva de calibrado encontrada anteriormente con cantidades de 2.000 μg de bario, y medida a 615 $m\mu$, pero introduciendo en la solución blanco, además de la solución buffer y calcichrome, 2.000 μg de bario.

Gráfica C

Corresponde a la curva de calibrado encontrada anteriormente con cantidades de 2.000 μg de estroncio y medida a 615 $m\mu$ pero introduciendo en el blanco, además de la solución buffer y calcichrome, 2.000 μg de estroncio.

El examen de la figura XVIII, nos permite ver que el único efecto producido por estas grandes concentraciones de los iones bario y estroncio, ha sido solamente disminuir las pendientes de las gráficas, pero siguen siendo líneas rectas y por tanto cumpliendo la ley de Lambert-Beer.

El grado hasta el cual, la presencia de estos iones nos disminuirá la sensibilidad de esta medida, lo podremos deducir del estudio de los correspondientes coeficientes de extinción molar.

Coefficientes de extinción molar para las gráficas de la figura XVI

Para 510 $m\mu$.

Gráfica C'

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,095 : \frac{5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.750.$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,150 : \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 5.000.$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,190 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.750.$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,240 : \frac{12,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.800.$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,290 : \frac{15 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.834.$$

Gráfica D'

$$\epsilon_6 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,080 : \frac{5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.000.$$

$$\epsilon_7 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,120 : \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.000.$$

$$\epsilon_8 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,160 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.000.$$

$$\epsilon_9 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,200 : \frac{12,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.000$$

$$\epsilon_{10} = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,240 : \frac{15 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.000$$

El coeficiente de extinción medio para la gráfica *C* tiene un valor de $\epsilon_{510 \text{ m}\mu} = 4.827$ y $\epsilon_{510 \text{ m}\mu} = 400$ para la gráfica *D*. El índice de sensibilidad tiene en estos casos los valores de $0,008 \mu\text{g. Ca}^{++}/\text{cm.}^2$ (gráfica *C*) y $0,01 \mu\text{g. Ca}^{++}/\text{cm.}^2$ (gráfica *D*).

Para $615 \text{ m}\mu$.

Gráfica *C*

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,160 : \frac{5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 8.000$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,230 : \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 7.667$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,300 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 7.500$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,375 : \frac{12,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 7.500$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,450 : \frac{15 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 7.500$$

El valor medio del coeficiente de extinción molar para esta gráfica es $\epsilon_{615 \text{ m}\mu} = 7.634$, lo que representa una sensibilidad de $0,005 \mu\text{g. de Ca}^{++}/\text{cm.}^2$

Gráfica *D*

$$\epsilon_6 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,175 : \frac{5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 8.750$$

$$\epsilon_7 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,250 : \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 8.334$$

$$\epsilon_8 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,335 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 8.375$$

$$\epsilon_9 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,420 : \frac{12,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 8.400$$

$$\epsilon_{10} = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,500 : \frac{15 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 8.334$$

El valor medio del coeficiente de extinción molar para esta gráfica es $\epsilon_{615 \text{ m}\mu} = 8.438$, lo que representa un índice de sensibilidad de $0,004 \mu\text{g. Ca}^{++}/\text{cm.}^2$.

Coefficiente de extinción molar para las gráficas de la figura XVII*Para 510 m μ .***Gráfica C**

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,095 : \frac{5.10^{-4}.4}{100} = 4.750$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,140 : \frac{7,5.10^{-4}.4}{100} = 4.667$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,190 : \frac{10.10^{-4}.4}{100} = 4.750$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,230 : \frac{12,5.10^{-4}.4}{100} = 4.600$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,280 : \frac{15.10^{-4}.4}{100} = 4.667$$

Gráfica D'

$$\epsilon_6 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,125 : \frac{5.10^{-4}.4}{100} = 6.250$$

$$\epsilon_7 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,175 : \frac{7,5.10^{-4}.4}{100} = 5.834$$

$$\epsilon_8 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,240 : \frac{10.10^{-4}.4}{100} = 5.800$$

$$\epsilon_9 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,290 : \frac{12,5.10^{-4}.4}{100} = 5.800$$

$$\epsilon_{10} = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,345 : \frac{15.10^{-4}.4}{100} = 5.750$$

Esto representa un valor del coeficiente de extinción molar medio, para la grafica C', $\epsilon_{510 m\mu} = 4.686$, y una sensibilidad de 0,008 $\mu\text{g. Ca}^{++}/\text{cm}^2$. Para la gráfica D', $\epsilon_{510 m\mu} = 5.886$ y una sensibilidad de 0,007 $\mu\text{g. Ca}^{++}/\text{cm}^2$.

*Para 615 m μ .***Gráfica C**

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,190 : \frac{5.10^{-4}.4}{100} = 9.500$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,270 : \frac{7,5.10^{-4}.4}{100} = 9.000$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,350 : \frac{10.10^{-4}.4}{100} = 8.750$$

$$\epsilon_4 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,425 : \frac{12,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 8.500$$

$$\epsilon_5 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,510 : \frac{15 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 8.500$$

El valor del coeficiente de extinción es, $\epsilon_{615 m\mu} = 8.950$, con una sensibilidad de $0,004 \mu\text{g. Ca}^{++}/\text{cm.}^2$.

Gráfica D

$$\epsilon_6 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,25 : \frac{5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 12.500$$

$$\epsilon_7 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,36 : \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 12.000$$

$$\epsilon_8 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,47 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 11.750$$

$$\epsilon_9 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,57 : \frac{12,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 11.400$$

$$\epsilon_{10} = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,66 : \frac{15 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 11.000$$

Esto representa un valor medio de $\epsilon_{615 m\mu} = 11.730$, y un índice de sensibilidad de $0,003 \mu\text{g. Ca}^{++}/\text{cm.}^2$.

b) *Aluminio y otros iones*

Como ya ha sido establecido cualitativamente (44), gran número de cationes no forman productos coloreados con el reactivo, y por tanto no interfieren al quelato de calcio, excepto en aquellos casos, donde puede formarse precipitados por el alto pH a que trabajamos.

No obstante, hemos comprobado espectrofotométricamente la posible influencia de algunos de ellos.

Los cationes elegidos han sido, aluminio, cadmio, cobalto, cobre, plomo, mercurio (II), y zinc.

Así mismo, hemos estudiado la influencia de los aniones, fluorhídrico, sulfihídrico, sulfúrico y cianuro.

Influencia del aluminio

En el caso del aluminio, no existe el peligro de la precipitación, puesto que por el caracter anfótero de este ión, a pH 12, se encuentra disuelto en forma de aluminato.

Solución de aluminio

De una solución patrón de nitrato de aluminio que contenía 4,7 gr. de aluminio por litro, se tomaron 10 ml de esta solución y se diluyeron a 1 litro.

Esta solución contiene $47 \mu\text{g}$ de $\text{Al}^{+++}/\text{ml}$.

Técnica operatoria

En sendos matraces aforados de 100 ml., se introdujeron, respectivamente 7,5; 10 y 12,5 ml. de la solución de calcio 10^{-4} M (30,40 y 50 μg de calcio) 10 ml. de la solución buffer de pH 12, 10 ml. de la solución de aluminio (470 μg de aluminio), 10 ml. de la solución 10^{-3} M de calcichrome y se diluyeron a 100 ml.

Soluciones en blanco. — Se prepararon dos soluciones: 1) contenía concentraciones idénticas de solución buffer y calcichrome, sin contener calcio ni aluminio 2) contenía concentraciones idénticas de buffer, calcichrome y aluminio, pero sin contener calcio.

Se dejaron durante una hora para el completo desarrollo del color, y se tomaron los valores de densidad óptica en un espectrofotómetro Unicam S. P. 600 a 615 $m\mu$ y con cubetas de 4 cm.

Los resultados vienen resumidos en la Tabla 19 y Figura XIX.

TABLA 19

<i>pH = 12; λ 615 $m\mu$; Cubetas 4 cm. 10 ml. Calcichrome</i>						
<i>Núms.</i>	$\mu\text{g. Ca}^{+2}$	$\mu\text{g. Al}^{+3}$	<i>Dens. óptica blanco calcichrome</i>	$\mu\text{g. Ca}^{+2}$	$\mu\text{g. Al}^{+3}$	<i>Dens. opt. Et blanco contiene calcich. + 470 $\mu\text{g. Al}^{+3}$</i>
1	30	470	0.162	30	470	0.145
2	40	470	0.215	40	470	0.182
3	50	470	0.265	50	470	0.230

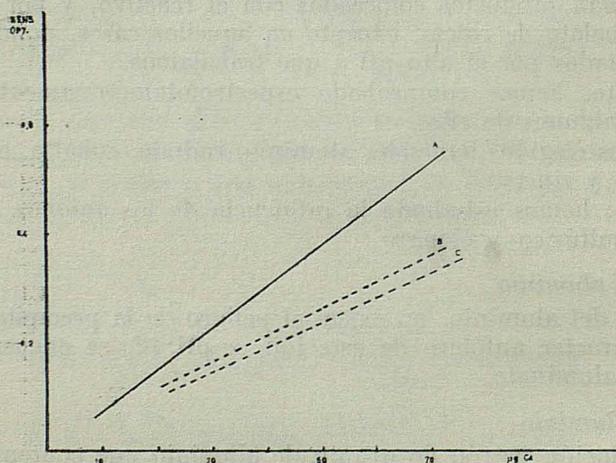


FIG. XIX

La Figura XIX, nos muestra que el único efecto producido por el aluminio, ha sido, el de disminuir la pendiente de la gráfica pero sigue siendo una línea recta que cumple la ley de Lambert-Berr, es decir, se comprueba que la presencia de aluminio no interfiere en esta determinación.

Coefficientes de extinción molar para las gráficas de la Figura XIX

Para 615 m μ .

Gráfica B

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,162 : \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 5.400$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,215 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 5.375$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,265 : \frac{12,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 5.300$$

El valor del coeficiente medio, de extinción será $\epsilon_{615 \text{ m}\mu} = 5.358$, y una sensibilidad de 0,007 $\mu\text{g. Ca}^{++}/\text{cm.}^2$.

Gráfica C

$$\epsilon_1 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,145 : \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.833$$

$$\epsilon_2 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,182 : \frac{10 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.550$$

$$\epsilon_3 = \frac{D. O.}{l. c.} = 0,230 : \frac{12,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{100} = 4.600$$

El coeficiente de extinción molar medio, tiene un valor de $\epsilon_{615 \text{ m}\mu} = 4.661$, lo que representa un índice de sensibilidad de 0,008 $\mu\text{g. Ca}^{++}/\text{cm.}^2$.

Influencia de los otros iones

Seguidamente, se hicieron experiencias con adiciones de cadmio (560 μg), cobalto (475 μg), cobre (635 μg), mercurio (II) (400 μg), y zinc (650 μg).

En el caso del cadmio, cobalto, cobre y mercurio, fue necesario adicionar cianuro potásico, para formar el complejo, y evitar la precipitación a pH 12. En el caso del zinc, no es necesario, puesto que a pH 12, al igual que en el caso del aluminio, el zinc permanece disuelto en forma de zincato.

También preparamos soluciones, en presencia de fluorhídrico (3.375 μg), sulfhídrico (1.300 μg), sulfato (4.800 μg), y cianuro (5.300 μg).

Todas estas soluciones se prepararon siguiendo la misma técnica que en el caso del aluminio, e igualmente se prepararon las respectivas solucio-

nes en blanco, con y sin contener el ión extraño. Tomando las medidas con el mismo espectrofotómetro, a la misma longitud de onda ($615\text{ m}\mu$) en cubetas de 4 cm.

En todos estos ensayos, los resultados fueron exactamente idénticos a los obtenidos en el caso de que el ión extraño fuese el aluminio, hasta el extremo de ser iguales las densidades ópticas medidas y coincidir las gráficas, por lo que suprimimos su exposición y nos referimos a la de la figura XIX.

En consecuencia, podemos deducir que ninguno de los iones ensayados producen interferencias de ninguna clase, en la determinación espectrofotométrica del calcio.

Electrolitos indiferentes

Para conocer el efecto que la presencia de electrolitos indiferentes, en concentraciones variables, puede producir en las medidas espectrofotométricas, de la densidad óptica, hemos realizado una serie de medidas con diferentes adiciones de cloruro sódico.

Se prepararon una serie de soluciones, en matraces aforados de 100 ml., que contenían 10 ml. de la solución 10^{-4} M de calcio ($40\text{ }\mu\text{g}$), 10 ml. de la solución buffer de pH 12, cantidades variables de cloruro sódico (1, 10, 30, 50, 70 y 100 miligramos de ClNa), y 15 ml. de calcichrome 10^{-3} M. Diluyendo cada solución a 100 ml.

Estas medidas las realizamos a $510\text{ m}\mu$, que corresponden a la formación directa del complejo de calcio, para evitar el método indirecto.

También se aumentó la cantidad de reactivo (de 10 a 15 ml.), para asegurarnos de tener exceso de reactivo, aun en el caso, de improbables reacciones secundarias.

Todas las demás características permanecieron en idénticas condiciones que en las anteriores experiencias.

Los resultados vienen resumidos en la tabla 20 y figura XX.

TABLA 20

<i>pH = 12; $\lambda = 510\text{ m}\mu$.; Cubetas 4 cm.; 15 ml. calcichrome 10^{-3} M</i>				
<i>Núms.</i>	<i>mgr. NaCl</i>	<i>$\mu\text{g. Ca}^{+2}$</i>	<i>Dilución en ml.</i>	<i>Densidad óptica</i>
1	1	40	100	0.20
2	10	40	100	0.198
3	30	40	100	0.175
4	50	40	100	0.150
5	70	40	100	0.135
6	100	40	100	0.102

Como se deduce de la figura XX, el efecto producido por las grandes cantidades de electrolito ha sido únicamente un descenso lineal (proporcional al contenido de cloruro sódico), en la densidad óptica.

El valor del coeficiente de extinción, $\epsilon_{510 \text{ m}\mu}$ decrece de 5.300 en un medio de fuerza iónica $\mu = 0,01$ a 2.500 cuando $\mu = 0,03$.

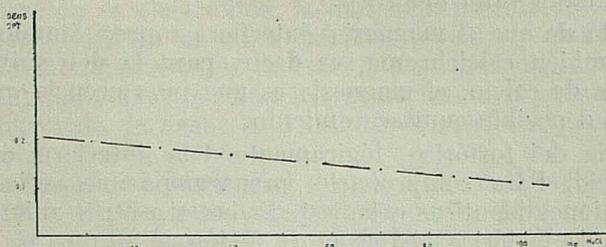


FIG. XX

De acuerdo con esto, es recomendable, que cuando el calcio se determina en presencia de grandes cantidades de electrolitos, las soluciones patrón y en blanco, empleadas para preparar curvas de calibrado deben contener cantidades del mismo orden para compensar este efecto de electrolito.

d) Magnesio y Fosfato

Aunque de los primeros ensayos realizados por Close y West (44), parecía deducirse que el magnesio no interfería en el examen cualitativo del calcio, el hecho de trabajar a un pH 12, y no ser el magnesio un ión anfótero, que pudiese permanecer en solución en estas condiciones, nos indujo a realizar una serie de ensayos cuantitativos en presencia de cantidades variables de magnesio.

La técnica operatoria fue idéntica a la empleada en el caso del aluminio, y los resultados de las medidas, vienen expresados en la tabla 21.

TABLA 21

pH = 12; λ 615 m μ ; Cubetas 4 cm.; 10 ml. calcichrome 10^{-3} M				
$\mu\text{g. Ca}^{++}$	$\mu\text{g. Mg}^{++}$	Dens. óptica blanco calcich.	Dens. óptica blanco calcichr. + 24 $\mu\text{g. Mg}^{++}$	Dens. óptica blanco calcichr. + 410 $\mu\text{g. Mg}^{++}$
30	24		0.21	
40	24		0.284	
50	24		0.37	
30	410	0.385		0.07
40	410	0.40		0.08
50	410	0.46		0.14

De su examen deducimos, que en presencia de pequeñas cantidades de magnesio (24 μg de magnesio y 40 μg de calcio) el efecto es similar al producido por los otros metales en concentraciones similares, es decir, se modifica muy poco la pendiente de la gráfica, pero cuando adicionamos canti-

dades grandes (410 μg de magnesio), la interferencia es grande, aun cuando se han incorporado en el blanco idénticas cantidades de magnesio.

La gráfica es igualmente una línea recta, pero el gradiente es tan bajo, que no tiene ningún valor analítico.

No hay duda de que el magnesio, interfiere coprecipitando calcio y probablemente también calcichrome, es decir, para la determinación cuantitativa de trazas de calcio, el magnesio es una interferencia que obligará, a su eliminación o posible enmascaramiento.

La presencia del fosfórico, lógicamente debe interferir en la determinación de calcio. Para comprobarlo, preparamos una serie de experiencias, en condiciones idénticas a las estudiadas con otros aniones, con grandes cantidades de fosfórico (4.750 μg de fosfórico).

Los resultados de densidad óptica, vienen expresados en la tabla 22.

TABLA 22

$pH = 12$; $\lambda = 615 m\mu$. Cubetas 4 cm.; 10 ml. calcichrome $10^{-3} M$			
$\mu\text{g. Ca}^{++}$	$\mu\text{g. PO}_4^{\equiv}$	Dens. óptica blanco calcichrome	Dens. óptica blanco calcichrome + 4750 $\mu\text{g. PO}_4^{\equiv}$
30	4.750	0.050	0.036
40	4.750	0.06	0.05
50	4.750	0.062	0.06

De ellos se deduce, que la gráfica es igualmente una línea recta, pero su pendiente es tan baja que no tienen significación analítica, es decir el fosfórico es una interferencia, necesaria de eliminar antes de la determinación espectrofotométrica de calcio con calcichrome como reactivo.

VI. DISCUSION

Las experiencias realizadas nos demuestran que el "Calcichrome", es un reactivo espectrofotométrico de gran sensibilidad y selectividad para la determinación de trazas de calcio, en el intervalo de hasta 70 μg .

Las únicas interferencias, son las debidas a grandes cantidades de magnesio y fosfato.

Los otros iones pueden ser tolerados, sin detrimento apreciable en la sensibilidad del método, especialmente si se tiene en cuenta, que la solución patrón en blanco, contenga cantidades similares de estos iones y del electrolito.

El color desarrollado por este reactivo, se forma rápidamente y es estable por 24 horas.

El complejo de calcio-calcichrome, no es muy robusto, pudiéndose romper por E. D. T. A., por tanto, es necesario un exceso de reactivo para favorecer la formación del color.

El método se puede extender por encima de los 70 μg y llegar a 120 μg , según se ha visto en la curva de calibrado correspondiente.

En la aplicación del método será siempre conveniente mantener el nivel de concentración de electrolitos, lo más baja posible.

El efecto perjudicial de los iones extraños puede ser anulado por la presencia de agentes enmascarantes de estos iones, Cianuro, etc.

En resumen, para la determinación cuantitativa espectrofotométrica de calcio, en el intervalo de hasta 70 ó 120 μg de calcio, la técnica operatoria será la siguiente:

Se pesa una cantidad prudencial de muestra, se disuelve y se hace un volumen de 1.000 ml. Se toma una parte alícuota (para quedar dentro del intervalo que se cumple la ley de Lambert-Beer), caso de existir iones que puedan precipitar a pH 12 (Cd, Co, Cu, etc.) se enmascaran con cianuro potásico, se adiciona solución buffer pH 12 (10 ml.) y se agrega exceso de reactivo "Calcichrome", para desarrollar el color y se hace un volumen de 100 ml.

Al mismo tiempo se prepara una solución patrón en blanco, que contenga las mismas concentraciones de todos los reactivos excepto, calcio.

Se deja desarrollar el color durante una hora, y se toman los valores de densidad óptica a 615 $m\mu$, por el procedimiento inverso a que nos hemos referido anteriormente.

Previamente se habrá preparado una curva de calibrado, con soluciones, patrones de calcio, en las mismas condiciones, que nos permitirá hallar el contenido de calcio de la muestra.

CONCLUSIONES

1. Se han obtenido los espectros de absorción de la *oxina* y *oxinato de aluminio*, en el intervalo entre 300-650 $m\mu$, determinando que la máxima diferencia entre la densidad óptica del complejo de aluminio y del reactivo corresponde exactamente a 395 $m\mu$.

2. Se ha comprobado, el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para el *oxinato de aluminio* hasta 40,5 μg de aluminio.

Hemos hallado su coeficiente de extinción molar encontrando un valor de $\epsilon_{395\ m\mu} = 11.819$, lo que corresponde a una sensibilidad de 0,002 μg de aluminio por centímetro cuadrado.

3. Se ha determinado espectrofotométricamente, para el complejo *aluminio-Alizarin Red S.*, el pH óptimo y la longitud de onda de máxima densidad óptica, encontrando que corresponde a un pH 5,6 y una longitud de onda de 490 $m\mu$.

4. Hemos comprobado, que se cumple la ley de Lambert-Beer, para el complejo *aluminio-Alizarin Red S.*, hasta 30 μg de aluminio.

Experimentalmente hemos visto que la dilución disminuye la pendiente de la recta y por tanto la sensibilidad.

Se ha hallado su coeficiente de extinción molar, encontrando los valores de,

$$\epsilon_{490\ m\mu}^{100\ \text{ml}} = 10.450 \text{ y } \epsilon_{490\ m\mu}^{250\ \text{ml}} = 11.180$$

lo que corresponde a una sensibilidad de 0,002 μg de aluminio por centímetro cuadrado, prácticamente igual que la encontrada en el método de la oxina.

5. Se ha hallado espectrofotométricamente, para el complejo *aluminio-Alizarin complexona*, las condiciones óptimas de pH y longitud de onda de máxima densidad óptica encontrando que corresponde a un pH 5,5 y una longitud de onda de 480 $\text{m}\mu$.

Hemos visto experimentalmente la gran influencia que el pH ejerce en la estabilidad de este complejo (para un pH de 4,3 la estabilidad es de dos horas y para pH 5,5 la estabilidad es inferior a los 30 minutos).

6. Se han hallado los espectros de absorción para el complejo *aluminio-Solochrome Cyanine R. S.* y para el reactivo, encontrando que, la máxima diferencia entre la densidad óptica del complejo de aluminio y del reactivo, corresponde exactamente a 530 $\text{m}\mu$.

Hemos estudiado la estabilidad del sistema, encontrando que el color se desarrolla a los 10 minutos y es estable por 4 horas.

El pH óptimo corresponde a 5,8.

7. Se ha comprobado el cumplimiento de la ley Lambert-Beer para el complejo *aluminio-Solochrome Cyanine R. S.*, hasta 30 μg de aluminio.

Para el coeficiente de extinción molar, hemos encontrado el valor, $\epsilon_{530 \text{ m}\mu} = 65.160$, lo que corresponde a una sensibilidad de 0,0004 μg de Aluminio por centímetro cuadrado.

8. El estudio de los coeficientes de extinción molar, para los complejos de aluminio con oxina, Alizarin Red S. y Solochrome Cyanine R. S., nos permite llegar a la conclusión de que la máxima sensibilidad corresponde al Solochrome Cyanine R. S. (0,0004 $\mu\text{g Al}^{+++}/\text{cm.}^2$).

9. Se propone, para eliminar el hierro, como consecuencia de las experiencias realizadas, la extracción previa con acetato de isoamilo, del hierro (III) y posterior enmascaramiento de las trazas que quedan, reduciendo a hierro (II), con clorhidrato de hidroxilamina y tratando con cianuro potásico.

10. Se propone para la eliminación de las distintas interferencias, que pueden acompañar al aluminio, la extracción con 2-metil oxina, disuelta en cloroformo.

11. Al determinar las curvas de calibrado de los distintos complejos aluminio-reactivo, encontramos que, las trazas de acetato de isoamilo que acompañan al extracto final, producen una disminución en la sensibilidad de las medidas espectrofotométricas, en consecuencia proponemos, la separación del aluminio por extracción con oxina disuelta en cloroformo, eliminando toda la materia orgánica de este extracto clorofórmico por evaporación previa y oxidación con ácido nítrico y ácido perclórico.

12. Hemos determinado experimentalmente la curva de calibrado, para el complejo aluminio-Solochrome Cyanine R. S., a partir de soluciones de aluminio que han sido sometidas a todos los procesos de extracción para la separación de las impurezas, deduciendo que no se ha modificado la pendiente de la recta, ni se ha disminuido el rango en que se cumple la ley de Lambert-Beer.

13. Se propone un método para la determinación de trazas de aluminio en hierros y aceros, basado en la siguiente técnica:

- A) Extracción del hierro con acetato de isoamilo y enmascaramiento de las trazas de hierro con clorhidrato de hidroxilamina y cianuro potásico.
- B) Extracción de las interferencias restantes, por extracción con solución clorofórmica de 2-metil oxina.
- C) Extracción del aluminio con solución clorofórmica de oxina y posterior destrucción de la materia orgánica con ácido nítrico y perclórico.
- D) Formación del complejo Aluminio-Solochrome Cyanine R. S., y medida espectrofotométrica de la densidad óptica.

14. Se ha comprobado la corrección del método, dentro de los errores aceptables en esta clase de determinaciones, aplicándolo a seis muestras patrón de acero de la British Chemical Standard, con cantidades de aluminio, que oscilaban entre el 0,06 y el 0,008 por ciento y con muy variables cantidades de interferencias.

15. Hemos determinado espectrofotométricamente las curvas de longitud de onda-densidad óptica, en función del pH, para el *complejo Calcio-Calcichrome*, y reactivo solo, encontrando que a partir del pH 12, se manifiesta la máxima diferencia entre las respectivas densidades ópticas, deduciendo que el pH 12, es el óptimo.

16. Se han determinado los espectros de absorción del *Calcichrome* y de su *complejo con el calcio* a pH 12, y en el intervalo de longitudes de onda de 200-700 m μ , encontrando que la máxima densidad óptica corresponde a 530 m μ , para el complejo y a 615 m μ para el reactivo.

17. Del estudio realizado, hemos deducido que la máxima diferencia entre la absorción del complejo Calcio-*Calcichrome* y el reactivo, corresponde a una longitud de onda de 510 m μ , longitud de onda que nos permitirá medidas por el procedimiento directo, de la absorción.

18. La misma curva, nos permite deducir que a 615 m μ de longitud de onda, se nos presenta una mayor diferencia entre la densidad óptica del reactivo y su complejo con el calcio, si bien de carácter inverso, pues en estas condiciones, es la densidad óptica del complejo Calcio-*Calcichrome*, la que ha caído por debajo de la densidad óptica del reactivo solo. De todo lo cual deducimos, la posibilidad de efectuar con una precisión 3 ó 4 veces mayor, las medidas de absorción, a esta longitud de onda.

19. Se ha estudiado el tiempo necesario para el desarrollo total del color del complejo, así como su estabilidad, encontrando, que a los treinta minutos se ha formado cuantitativamente y a las 24 horas, la absorción permanecía constante.

20. Hemos determinado la curva de calibrado del complejo Calcio-*Calcichrome*, en el intervalo de 0-120 μ g de calcio, a 510 m μ , comprobando que se cumple la ley de Lambert-Beer y por tanto, se pueden verificar las medidas con suficiente precisión.

Hemos hallado su coeficiente de extinción molar, encontrando un valor de

$$\epsilon_{510 \text{ m}\mu}^{70-120 \mu\text{g}} = 5.175$$

lo que corresponde a una sensibilidad de $0,007 \mu\text{g}$, $\text{Ca}^{++}/\text{cm}^2$.

21. Realizadas curvas de calibrado en el intervalo de $0-10 \mu\text{g}$ de calcio y de $10-70 \mu\text{g}$, para longitudes de onda de $510 \text{ m}\mu$ y $615 \text{ m}\mu$, nos han permitido deducir que, para el intervalo de hasta $70 \mu\text{g}$, la sensibilidad es mucho mayor operando a $615 \text{ m}\mu$, y que la gráfica es igualmente una línea recta, cumpliendo la ley de Lambert-Beer.

Para efectuar el trabajo en esta longitud de onda y al objeto de obtener valores positivos de densidad óptica, debe invertirse el proceso normal de espectrofotometría, el aparato se pone a cero con la solución problema y se halla el valor de la densidad óptica sobre la solución patrón (procedimiento inverso).

22. Hemos hallado los coeficientes de extinción molar a $510 \text{ m}\mu$ y $615 \text{ m}\mu$, para intervalos de $0-10 \mu\text{g}$ y de $10-70 \mu\text{g}$ de calcio, encontrando respectivamente los siguientes valores:

$$\epsilon_{510 \text{ m}\mu}^{0-10 \mu\text{g}} = 4.120, \text{ sensibilidad } 0,009 \mu\text{g } \text{Ca}^{++}/\text{cm}^2.$$

$$\epsilon_{615 \text{ m}\mu}^{0-10 \mu\text{g}} = 8.235, \text{ sensibilidad } 0,004 \mu\text{g } \text{Ca}^{++}/\text{cm}^2$$

$$\epsilon_{510 \text{ m}\mu}^{10-70 \mu\text{g}} = 4.300, \text{ sensibilidad } 0,009 \mu\text{g } \text{Ca}^{++}/\text{cm}^2.$$

$$\epsilon_{615 \text{ m}\mu}^{10-70 \mu\text{g}} = 7.545, \text{ sensibilidad } 0,005 \mu\text{g } \text{Ca}^{++}/\text{cm}^2$$

De donde se deduce, que la precisión es mucho mayor operando a $615 \text{ m}\mu$.

23. Se ha estudiado la presencia de iones bario y estroncio en las curvas espectrofotométricas de estos iones con el calcichrome (figura XV), encontrando que, salvo las ligeras variaciones producidas por la gran concentración de estos iones, las curvas longitud de onda-densidad óptica, son iguales a las del reactivo solo, es decir, se comprueba experimentalmente que a diferencia del calcio, estos dos iones no forman complejo y por tanto no se modifica la absorción.

24. Realizadas las curvas de calibrado del complejo Calcio-Calcichrome, en presencia de bario, hemos podido deducir, que para contenidos de hasta $200 \mu\text{g}$ de bario y a $615 \text{ m}\mu$, no se ha producido ninguna modificación en la pendiente de la curva de calibrado, y para contenidos de $2.000 \mu\text{g}$ de bario, si bien se ha modificado ligeramente la pendiente, se sigue cumpliendo la ley de Lambert-Beer.

Las mismas curvas de calibrado realizadas a $510 \text{ m}\mu$, nos han mostrado, ligeras modificaciones en las pendientes, pero se sigue cumpliendo la ley de Lambert-Beer.

Los coeficientes de extinción han dado los siguientes valores:

$$\epsilon_{615 \text{ m}\mu}^{\text{Ca}+\text{Ba } (200 \mu\text{g})} = 7.634, \text{ sensibilidad } 0,005 \mu\text{g } \text{Ca}^{++}/\text{cm}^2$$

$$\epsilon_{615 \text{ m}\mu}^{\text{Ca}+\text{Ba } (2.000 \mu\text{g})} = 8.438, \text{ sensibilidad } 0,004 \mu\text{g } \text{Ca}^{++}/\text{cm}^2$$

$$\epsilon_{510 \text{ m}\mu}^{\text{Ca}+\text{Ba } (200 \mu\text{g})} = 4.827, \text{ sensibilidad } 0,008 \mu\text{g } \text{Ca}^{++}/\text{cm}^2$$

$$\epsilon_{510 \text{ m}\mu}^{\text{Ca}+\text{Ba } (2.000 \mu\text{g})} = 4.000, \text{ sensibilidad } 0,01 \mu\text{g } \text{Ca}^{++}/\text{cm}^2$$

De donde deducimos, que la sensibilidad es mucho mayor trabajando a 615 m μ .

25. Realizadas las curvas de calibrado del complejo Calcio-Calcichrome en presencia de estroncio, se deduce, que lo mismo a 615 m μ que a 510 m μ , contenidos de 200 μ g y 2.000 μ g de estroncio, modifican las pendientes de las gráficas pero siguen cumpliendo la ley de Lambert-Beer.

$$\epsilon_{615 \text{ m}\mu}^{\text{Ca+Sr (200 } \mu\text{g)}} = 8.950, \text{ sensibilidad } 0,004 \mu\text{g Ca}^{++}/\text{cm}^2$$

$$\epsilon_{615 \text{ m}\mu}^{\text{Ca+Sr (2.000 } \mu\text{g)}} = 11.730, \text{ sensibilidad } 0,003 \mu\text{g Ca}^{++}/\text{cm}^2$$

$$\epsilon_{510 \text{ m}\mu}^{\text{Ca+Sr (200 } \mu\text{g)}} = 4.686, \text{ sensibilidad } 0,008 \mu\text{g Ca}^{++}/\text{cm}^2$$

$$\epsilon_{510 \text{ m}\mu}^{\text{Ca+Sr (2.000 } \mu\text{g)}} = 5.886, \text{ sensibilidad } 0,007 \mu\text{g Ca}^{++}/\text{cm}^2$$

Igualmente se observa que la sensibilidad es mayor trabajando a 615 m μ .

26. Las curvas de calibrado de la figura XVIII, A) calcio-calcichrome, B) calcio + calcichrome + 2.000 μ g de bario, C) calcio + calcichrome + 2.000 μ g de estroncio, conteniendo el blanco idénticas cantidades de bario o de estroncio, nos permite deducir que el único efecto producido por grandes concentraciones de estos iones, ha sido disminuir las pendientes de las gráficas, pero siguen siendo líneas rectas y cumpliéndose la ley de Lambert-Beer.

27. Se ha determinado experimentalmente que la presencia de grandes cantidades de aluminio, cadmio, cobalto, cobre, plomo, mercurio (II), zinc, fluoruros, sulfuros y cianuros, no ejercen ninguna influencia en la determinación espectrofotométrica del calcio, salvo la lógica disminución de la pendiente de la gráfica, pero se sigue cumpliendo la ley de Lambert-Beer.

La influencia en el coeficiente de extinción es disminuir de $\epsilon_{615 \text{ m}\mu} = 7.545$, solución de calcio puro a $\epsilon_{615 \text{ m}\mu} = 5.348$, en presencia de los otros iones la sensibilidad se modifica de 0,005 μ g Ca $^{++}$ /cm. 2 a 0,007 μ g Ca $^{++}$ /cm. 2 .

28. La presencia de grandes cantidades de electrolitos indiferentes, lleva consigo un descenso lineal de la densidad óptica, proporcional al contenido de electrolito.

29. La presencia de magnesio y fosfato, interfieren en la determinación de calcio.

30. Se propone un nuevo reactivo "Calcichrome", para la determinación espectrofotométrica de calcio, en los intervalos de 0-70 y de 0-120 μ g de calcio, basado en la formación del complejo Calcio-Calcichrome a pH 12, y midiendo la densidad óptica a longitudes de onda de 615 m μ , y 510 m μ respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. SANDELL, E. B.: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. 3 rd. Edition Interscience Publishers Inc. New York (1959).
3. LUX, R. y TANNENBERG, H.: *Giesserei Techn-Wiss Beihefte*, 14, 193 (1962).
3. LUX, B. y TANNENBERG, H.: *Giesserei Techn-Wiss Beihefte*, 14, 193 (1962).
4. POHL, D., ROOS, E. y SCHEIL, E.: *Instituto del Hierro y Acero*, 14, 464 (1961).
5. PETER, W. y WIESENECKER, I.: *Stahl und Eisen*. 82, 23 (1962).
6. CASE, S. L., VAN HARN, K. R.: *Aluminium in Iron and Steel*. John Wiley. Sons. New York (1953).
7. SERRANO BERGES, L.: *Tesis Doctoral*. Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza, T. XI, 107 (1952).
8. CABRERA PÉREZ-CISTUÉ, J. I.: *Tesis Doctoral*, Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza. T. VII, 33 (1956).
9. BABKO, A. K.: *J. Applied. Che.* U.S.S.R., 12, 560, (1939).
10. HAMMETT, L. P. y SOTTERY, C. T.: *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 142 (1925).
11. LUKE, C. L. y BRAUN, K. G.: *Anal Chem.* 24, 1.120 (1952).
12. CHENERY, E. M.: *Analyst*, 73, 420 (1950).
13. SHORT, H. G., *Analyst*, 75, 420 (1950).
14. SMITH, W. H., SAGER, E. E., y SIEVERS, I. J.: *Anal. Chem.* 21, 1.334 (1949).
15. HORTON, A. D. y THOMASON, P. F., *Anal. Chem.* 28, 1326 (1956).
16. HATFIELD, W. D.: *Ind. Eng. Chem.*, 16, 233 (1924).
17. WHITE, C. E. y LOWE, C. S.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 9, 430 (1937).
18. KOLTHOFF, I. M.: *Chem. Weekblad.* 24, 447 (1927).
19. KONZNETSOV, V. I., KARANOVITCH, G. G. y DRAPKINA, D. A.: *Zavodskaya Lab.* 16, 787 (1950).
20. ALTEN, F., WEILAND, H. y LOOFMAN, H.: *Angew. Chem.* 46. 668 (1933).
21. LACROIX, S.: *Anal. Chim. Acta.*, 1, 260 (1947).
22. GENTRY, C. H. R. y SHERRINGTON, L. C.: *Analyst* 75, 17, (1950).
23. KAMBARA, T. y HASHITANI, H.: *Anal. Chem.*, 31, 567, (1959).
24. KASSNER, J. L. y OZIER, M. A.: *Anal. Chem.*, 23, 1.453 (1951).
25. KENTON, O. A. y BEWICK, H. A.: *Anal. Chem.*, 24, 1.926 (1952).
26. GENTRY, C. H. R. y SHERRINGTON, L. S.: *Analyst*, 71, 423 (1946).
27. ROONEY, R. C.: *Journal of Research and Development* 7, 476 (1958).
28. ATACK, F. W. *J. Soc. Chem. Ind.* 34, 936 (1915).
29. PARKER, C. A. y GODDARD: *Anal. Chim. Acta.* 4, 517, (1950).
30. LEONARD, M. A.: *Ph. D. Tesis*. Birmingham University 161 (1959).
31. EGRIWE, E.: *Z. anal. Chem.*, 76, 438 (1929).
32. BACON, A.: *Analyst*, 77, 90 (1952).
33. DODSON, R. W., FORNEY, G. J. y SWIFT, E. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 58. 2.573 (1936).
34. AXELROD, J. y SWIFT, E. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 33, (1940).
35. WELLS, J. E. y HUNTER, D. P.: *Analyst.* 73, 671 (1948).
36. BELCHER, R., GIBBONS, D. y WEST, T. S.: *Analyst*, 80, 751 (1955).
37. SPRAINS, W. y BANKS, C. V.: *Anal. Chim. Acta.*, 3, 363 (1952).
38. HOLLINGSHEAD, R. G. W.: *Oxine and its derivatives*. Vol. III. Part. I, 761. Butterworths Scientific Publications. London (1956).
39. HYNEK, R. J. y WRANGELL, L. J.: *Anal. Chem.*, 28, 1.520 (1956).
40. FROST-JONES, R. E. U. y YORDLEY, J. I.: *Analyst.* 77, 468 (1962).
41. SCHWARZENBACH, J. y GYSLIG, H.: *Helv. Chim. Acta.* 32, 1.314 (1949).
42. POLLARD, F. H. y MARTÍN, J. V.: *Analyst*, 81, 348 (1956).
43. WILLIAMS, K. T. y WILSON, J. R.: *Anal. Chem.*, 33, 244 (1961).
44. CLOBE, R. A. y WEST, T. S.: *Talanta*, 5, 221 (1960).

NECROLOGIA

por

JESÚS SAINZ Y SAINZ-PARDO

El día 18 de enero de 1964 falleció en Zaragoza el Ilmo. Sr. Dr. D. Pedro Ramón y Cajal Vinós. Había nacido, también en Zaragoza, el 8 de abril de 1891, de una gloriosa estirpe de sabios científicos y confirmó con sus hechos que ciertas dotes intelectuales superiores se transmiten de una a otra generación en algunos linajes. A los ejemplos, tantas veces recordados, de familias de matemáticos como los Bernouilli, de músicos como los Bach, de físicos e ingenieros como los Siemens, se puede añadir muy justamente el de los Ramón y Cajal, médicos e investigadores, que demuestra una vez más el grado de permanencia de los factores hereditarios de la aptitud para la Ciencia.

Realizó sus primeros estudios en el Colegio Politécnico de Zaragoza, dirigido por el maestro D. Pedro Gómez. Siguió después el primer curso del Bachillerato en el Instituto de Segunda Enseñanza y los restantes en el Colegio de las Escuelas Pías, siempre estimado por sus maestros y compañeros., que apreciaron en él su amor al estudio y su comportamiento bondadoso.

Llegado el momento de elegir entre los estudios universitarios, la vocación personal y la fuerza de la tradición familiar le llevaron a matricularse en la Facultad de Medicina de Zaragoza. Tradición familiar, que, como ha dicho acertadamente el Prof. La Figuera, hace que al hablar de D. Pedro Ramón y Cajal Vinós "sea muy difícil substraerse al recuerdo de su ilustre padre, D. Pedro Ramón y Cajal, y de su insigne tío, el sabio histólogo D. Santiago, y que tampoco podamos olvidar a su abuelo, D. Justo Ramón Casasús", médico rural extraordinariamente laborioso y emprendedor, que, después de haber ejercido en Petilla, Larrés y Valpalmas, llegó a ser "el médico general de mayor prestigio en Zaragoza durante muchos años". Es, incluso, "imprescindible volver la memoria sobre ellos, porque D. Pedro Ramón y Cajal Vinós heredó todas las virtudes humanas, científicas y profesionales de sus ilustres antecesores".

D. Pedro Ramón y Cajal Vinós cursó en la Universidad de Zaragoza todas las asignaturas de Medicina, excepto las tres últimas, que aprobó en la Universidad de Madrid. En 1913, de nuevo en su ciudad natal, realizó los exámenes del Grado de Licenciado en Medicina y Cirugía y en 1914 le fue expedido el título correspondiente. Siete años después obtuvo el de Doctor en Medicina por la Universidad de Madrid con una Tesis Doctoral sobre

El radium en el tratamiento del cáncer genital de la mujer, que señalaba ya el tema que había de ser después objeto preferente de sus investigaciones. es decir, el gravísimo problema del cáncer.

En el prolongado período de su labor universitaria (más de medio siglo) desempeñó primero el cargo de alumno interno de la Cátedra de Anatomía y después, durante tres cursos, el de alumno interno de Obstetricia y Ginecología en la Clínica Universitaria de su padre, también Catedrático e investigador eminente, además de hombre de generoso corazón y recto criterio, a quien siempre recordará esta Academia, a la que también perteneció y en la que, por sus méritos, fue elegido primero Presidente de la Sección de Naturales, después Vicepresidente de la Corporación y finalmente Presidente honorario de la misma.

En la Cátedra de su padre inició también su larga actividad docente D. Pedro Ramón y Cajal Vinós. Después de desempeñar en ella durante tres cursos el cargo de Auxiliar temporal gratuito, en 1919 fue nombrado, mediante concurso, auxiliar temporal de la Cátedra de Histología y Anatomía patológica, nombramiento que, cuatro años más tarde, le fue prorrogado por otro período igual. En 1928 obtuvo por oposición la Cátedra de Historia e Histoquímica normales y Anatomía patológica de la Facultad de Medicina de la Universidad de Valladolid y al año siguiente pasó, mediante concurso, a ocupar la Cátedra de Patología General y Propedéutica clínica de la Facultad de Medicina de la Universidad de Zaragoza. Su labor docente duró hasta un mes antes de su fallecimiento, pues, ya jubilado, continuó vinculado a la Cátedra, a petición de la Facultad, sin interrumpir su asistencia a la Consulta del Hospital Clínico ni sus trabajos de investigación en el laboratorio.

Fue un Catedrático benévolo con los alumnos, si bien, con palabras del Profesor La Figuera, todos estaban convencidos de su rigidez y rigurosidad cuando formaba parte de cualquier Tribunal encargado de adjudicar alguna plaza de interno, de adjunto, o bien de otra índole. Entonces, mantenía con firmeza su decisión, siempre justa y acertada, por encima de cualquier favoritismo o compromiso. De la eficacia de su magisterio nos dan fe sus numerosos discípulos y colaboradores, muchos de los cuales han alcanzado un merecido prestigio profesional y científico.

Además de la tesis doctoral, realizó una serie de trabajos experimentales sobre materias de Histología. Entre ellos figuran los titulados *Estudio histológico del conectivo del bazo*, *El método del bromuro amónico y plata amoniacal aplicado al conectivo reticular* y *Contribución al estudio histológico del ovario*. Pero la mayor parte de sus estudios fueron dedicados al tema del cáncer en sus diferentes aspectos. Fruto de esta labor son las múltiples publicaciones y conferencias que a él dedicó. Figuran entre ellos las tituladas *El anatomopatólogo en la solución de algunos problemas de diagnóstico y pronóstico en Patología*, *Histopatología y clínica del cáncer*, *Comentarios al problema del cáncer*, *Teoría virásica del cáncer* y *Reacción local del organismo a la invasión cancerosa*.

Era Académico numerario de ésta de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales y de la Real de Medicina de Zaragoza, en las que pronunció interesantes discursos de ingreso sobre *La herencia en el hombre* y

Datos histológicos sobre el crecimiento del carcinoma, respectivamente. Había pronunciado también el discurso inaugural del curso 1941-42 de la Universidad de Zaragoza sobre *El secreto médico en la práctica* y el de apertura del curso 1950-51 de la Real Academia de Medicina de Zaragoza, sobre *Elogio de la Medicina*.

No obstante su gran valía científica y humana o, mejor, precisamente por tenerla, careció de vanidad, porque —como dijo el Prof. Marañón refiriéndose a D. Santiago Ramón y Cajal, el más ilustre de los antepasados de D. Pedro— “sabía bien que nada da la medida de la tontería de un hombre como la vanidad y que aún más tonto que el vanidoso sin motivo alguno, es el que tiene algún motivo serio para ser vanidoso”.

Descanse en paz el ilustre Catedrático y hombre sabio y bondadoso que tan perfectamente supo hacer suya la frase del Apóstol: “*Si alguno presume de su ciencia, nada ha conocido como se debe conocer*”.