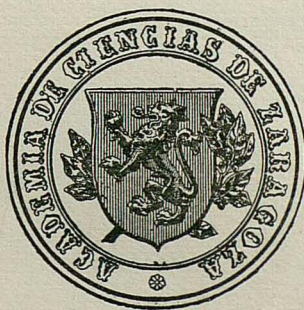


REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES
DE
ZARAGOZA

SERIE 2.^a

TOMO XVIII



1963

INDICE

	<u>Págs.</u>
RAFAEL CID PALACIOS. — <i>Determinación de órbitas hiperbólicas en estrellas dobles visuales</i>	5
JOSÉ JAVIER ETAYO.— <i>El problema de la conversión de figuras lógicas.</i>	15
J. CASAS y M. ^a JOSEFA YZUEL. — <i>Dimensionado de prismas ópticos</i>	33
CELSO GUTIÉRREZ LOSA. — <i>Reservas de nuestro planeta en materias primas y energía</i>	51
M. QUINTANILLA. — <i>Termodifusión en sistemas binarios de isótopos de neon, metano y mezclas de ellos</i>	89
JOSÉ M. ^a GAVILÁN RODRÍGUEZ. — <i>Nuevas aportaciones a la Química de retamina e iso-retamina</i>	145

DETERMINACION DE ORBITAS HIPERBOLICAS EN ESTRELLAS DOBLES VISUALES

p o r

RAFAEL CID PALACIOS

I. INTRODUCCION

Como sabemos, la observación de pares visuales nos proporciona, para cada época t_i , un ángulo de posición θ_i y una distancia ρ_i , que fijan la posición de la estrella secundaria respecto a la principal. Estos datos de observación vienen medidos sobre la órbita aparente (proyección de la órbita relativa sobre el plano tangente a la esfera celeste en la estrella principal), y por lo regular adolecen de errores de observación bastante acentuados, que dificultan extraordinariamente la obtención de los elementos de la órbita.

Cuando se representan los datos de observación en sendos sistemas cartesianos (θ_i, t_i) , (ρ_i, t_i) , en general pueden elegirse lugares normales, de manera que, si es posible determinar los elementos de la órbita a partir del número preciso de estos datos, resulta fácil asegurar a priori una buena distribución de las diferencias observación-cálculo.

Tal forma de proceder se advierte en el trabajo [1] de E. Vidal y en nuestro artículo [2], donde se demostró la posibilidad de calcular una órbita parabólica con tres observaciones de cualquiera de los tipos (x_i, y_i, t_i) ó (ρ_i, θ_i, t_i) . Asimismo, en nuestras publicaciones [3] y [4], llegamos a la resolución del caso elíptico con tres observaciones completas (ρ_i, θ_i, t_i) y una incompleta (θ_i, t_i) . El mismo caso fue resuelto posteriormente por M. Liso [5] para tres observaciones del tipo (θ_i, t_i) y dos completas (ρ_i, θ_i, t_i) , o para cinco de las primeras y una completa.

En este artículo nos proponemos resolver el caso de órbitas hiperbólicas, con cualquiera de los datos que hemos reseñado para el caso elíptico, advirtiendo que su interés es casi exclusivamente teórico.

2. ECUACIONES FUNDAMENTALES PARA EL MOVIMIENTO HIPERBÓLICO

Las ecuaciones fundamentales de un movimiento hiperbólico, para la órbita relativa satisfacen, como sabemos, las relaciones

$$r \cos v = a (e - Ch H) \quad r \operatorname{sen} v = a \sqrt{e^2 - 1} Sh H \quad (2.1)$$

$$r = a (e Ch H - 1) \quad \operatorname{tag} \frac{v}{2} = \sqrt{\frac{e+1}{e-1}} Th \frac{H}{2} \quad (2.2)$$

$$e Sh H - H = v (t - T) \quad (2.3)$$

siendo: a el semieje mayor, r el radio vector, e la excentricidad, v la anomalía verdadera, T la época de paso por periastro, t un instante cualquiera y $H = iE$ el argumento real que se toma en el caso hiperbólico, en lugar de la anomalía excéntrica E .

La constante v , por analogía con el caso elíptico, también se denomina, a veces, movimiento medio.

Si consideramos dos épocas t_i , t_k , para las cuales se verifican las igualdades (2.1), por un sencillo cálculo obtendremos la expresión

$$\frac{r_i r_k \operatorname{sen} (v_k - v_i)}{a^2 \sqrt{e^2 - 1}} = e (Sh H_k - Sh H_i) - Sh (H_k - H_i) \quad (2.4)$$

Análogamente, restando las ecuaciones (2.3) para dichas épocas, resultará

$$e (Sh H_k - Sh H_i) - (H_k - H_i) = v (t_k - t_i) \quad (2.5)$$

y eliminando el término que contiene la excentricidad entre las igualdades (2.4), (2.5), nos queda

$$(t_k - t_i) - \frac{r_i r_k \operatorname{sen} (v_k - v_i)}{a^2 \sqrt{e^2 - 1}} = Sh (H_k - H_i) - (H_k - H_i)$$

donde $r_i r_k \operatorname{sen} (v_k - v_i)$ representa el doble del área del triángulo formado por las posiciones de la estrella secundaria en ambas épocas y la estrella principal, que ocupa el foco de la hipérbola.

El paso de esta fórmula a la órbita aparente es inmediato. En efecto, si es i la inclinación de la órbita relativa y hacemos

$$\Delta_{ik} = r_i r_k \operatorname{sen} (v_k - v_i) \cos i = \rho_i \rho_k \operatorname{sen} (\theta_k - \theta_i) \quad (2.6)$$

$$F(H_k - H_i) = Sh (H_k - H_i) - (H_k - H_i) \quad (2.7)$$

$$T_{ik} = t_k - t_i \quad C = a^2 \sqrt{e^2 - 1} \cos i \quad (2.8)$$

obtenemos la igualdad

$$v T_{ik} - \frac{\Delta_{ik}}{C} = F(H_k - H_i) \quad (2.9)$$

que es una ecuación equivalente a la de Thiele, para el caso hiperbólico.

3. DETERMINACIÓN DE UNA ÓRBITA HIPERBÓLICA. PRIMER CASO

Consideremos, en primer término, la determinación de una órbita hiperbólica a partir de los datos de observación o lugares normales (θ_1, t_1) , (θ_2, ρ_2, t_2) , (θ_3, ρ_3, t_3) , (θ_4, ρ_4, t_4) , que estimamos exactos.

Comenzaremos calculando las constantes N , Q , R , S , dadas por las expresiones

$$\begin{aligned} N &= \frac{\rho_2 \operatorname{sen} (\theta_3 - \theta_1)}{\rho_4 \operatorname{sen} (\theta_4 - \theta_1)} & R &= \frac{\rho_3 \operatorname{sen} (\theta_3 - \theta_2)}{\rho_4 \operatorname{sen} (\theta_4 - \theta_2)} \\ Q &= \frac{\rho_3 \operatorname{sen} (\theta_3 - \theta_1)}{\rho_4 \operatorname{sen} (\theta_4 - \theta_1)} & S &= \frac{\rho_2 \operatorname{sen} (\theta_3 - \theta_2)}{\rho_4 \operatorname{sen} (\theta_4 - \theta_2)} \end{aligned} \quad (3.1)$$

y en todo cuanto sigue supondremos que estas constantes son distintas de 0 e ∞ , ya que en cualquiera de esos casos la resolución del problema planteado se simplifica notablemente.

Asimismo, podemos obtener los valores de las constantes h , k , p , q , dados por las fórmulas

$$\begin{aligned} h &= \frac{T_{13} - QT_{14}}{QT_{12} - NT_{13}} & p &= \frac{RT_{23} - RST_{34}}{RT_{24} - ST_{34}} \\ k &= \frac{T_{13} - QT_{14}}{QT_{12} - NT_{13}} & q &= \frac{RT_{23} - RST_{24}}{RT_{24} - ST_{34}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

cuyos denominadores suponemos distintos de cero.

Por otra parte, si hacemos

$$U = H_4 - H_3 \quad V = H_4 - H_2 \quad W = H_4 - H_1 \quad (3.3)$$

las diversas ecuaciones (2.9) para las épocas (t_1, t_2) , (t_1, t_3) , (t_1, t_4) , (t_2, t_3) , (t_2, t_4) , (t_3, t_4) , se pueden escribir en la forma

$$\begin{aligned} \nu T_{12} - F(W - V) &= \frac{\Delta_{12}}{C} & \nu T_{23} - F(V - U) &= \frac{\Delta_{23}}{C} \\ \nu T_{13} - F(W - U) &= \frac{\Delta_{13}}{C} & \nu T_{24} - F(V) &= \frac{\Delta_{24}}{C} \\ \nu T_{14} - F(W) &= \frac{\Delta_{14}}{C} & \nu T_{34} - F(U) &= \frac{\Delta_{34}}{C} \end{aligned} \quad (3.4)$$

que forman un sistema de seis ecuaciones con las seis incógnitas U , V , W , ν , C , e_1 .

Dividiendo convenientemente estas ecuaciones y recordando la definición de las constantes N , Q , R , S , por las expresiones (3.1), obtendremos el sistema

$$\begin{aligned} \frac{\nu T_{12} - F(W - V)}{\nu T_{14} - F(W)} &= N & \frac{\nu T_{23} - F(V - U)}{\nu T_{24} - F(V)} &= R \\ \frac{\nu T_{13} - F(W - U)}{\nu T_{14} - F(W)} &= Q & \frac{\nu T_{23} - F(V - U)}{\nu T_{34} - F(U)} &= S \end{aligned} \quad (3.5)$$

y eliminando la constante ν entre las dos primeras y las dos últimas, se llega fácilmente a las ecuaciones

$$h F(W - V) - k F(W - U) + F(W) = 0 \quad (3.6)$$

$$F(V - U) - p F(V) + q F(U) = 0 \quad (3.7)$$

Otra ecuación, que no contiene la constante ν y es independiente de las dos anteriores, se obtienen como consecuencia de la relación existente entre

las constantes N , Q , R , S , determinada por la razón doble de los cuatro rayos θ_1 , θ_2 , θ_3 , θ_4 ; es decir

$$QS = RS + RN \quad (3.8)$$

En efecto, si $\Phi(XY)$ designa la función

$$\Phi(XY) = -Sh X + Sh Y + Sh(X - Y) \quad (3.9)$$

se tiene

$$F(X - Y) = F(X) - F(Y) + \Phi(XY) \quad (3.10)$$

y sustituyendo en la relación (3.8) las expresiones dadas por (3.5), y simplificando, resulta

$$[\nu T_{14} - F(W)] \Phi(VU) - [\nu T_{24} - F(V)] \Phi(WU) + [\nu T_{34} - F(U)] \Phi(WV) = 0 \quad (3.11)$$

Sumando y restando al primer miembro de esta igualdad el producto $\Phi(WU) \Phi(WV)$ y teniendo en cuenta las fórmulas (3.4), se obtiene, después de multiplicar por C

$$\Delta_{14} \Phi(VU) - (\Delta_{14} - \Delta_{12}) \Phi(WU) + (\Delta_{14} - \Delta_{13}) \Phi(WV) = 0$$

y finalmente, dividiendo por Δ_{14} , resulta la igualdad

$$\Phi(VU) - (1 - N) \Phi(WU) + (1 - Q) \Phi(WV) = 0 \quad (3.12)$$

Esta ecuación, unida a las (3.6) y (3.7), constituye un sistema de ecuaciones con tres incógnitas U , V , W , que llamaremos *sistema fundamental*, del cual depende la resolución del problema que hemos planteado.

4. SOLUCIÓN DEL SISTEMA FUNDAMENTAL

Para obtener los valores de U , V , W , que satisfacen al sistema fundamental, podemos proceder de la siguiente forma:

1.º Trataremos de obtener una solución aproximada U_0 , V_0 , W_0 , de las ecuaciones (3.6), (3.7), (3.12).

2.º Una vez conocida dicha solución aproximada, calcularemos unos valores u , v , w , tales que $U = U_0 + u$, $V = V_0 + v$, $W = W_0 + w$, satisfagan a las ecuaciones del sistema fundamental con toda la exactitud requerida en el cálculo.

Comencemos, pues, transformando la ecuación (3.7). Introduzcamos unas cantidades ε , φ , por las expresiones

$$\varepsilon Ch \varphi = \frac{Ch V - q}{1 - q} \quad \varepsilon Sh \varphi = \frac{Sh V}{1 - q} \quad (4.1)$$

y pongamos

$$m = \frac{1 - p}{1 - q} = \frac{T_{34}}{T_{24}} \quad (4.2)$$

Con esto, la ecuación (3.7) adopta la forma

$$\varepsilon \operatorname{Sh} (U - \varphi) - (U - \varphi) = m F(V) - (\varepsilon \operatorname{Sh} \varphi - \varphi) \quad (4.3)$$

y nos permite calcular el valor de U correspondiente a uno dado de V .

Análogamente, si en la ecuación (3.12) hacemos

$$\begin{aligned} \beta \operatorname{Sh} \gamma &= (1 - N) (\operatorname{Ch} U - 1) - (1 - Q) (\operatorname{Ch} V - 1) \\ \beta \operatorname{Ch} \gamma &= (1 - N) \operatorname{Sh} U - (1 - Q) \operatorname{Sh} V \end{aligned} \quad (4.4)$$

nos queda

$$\operatorname{Ch} (W - \gamma) = \operatorname{Ch} \gamma - \frac{\Phi(VU)}{\beta} \quad (4.5)$$

igualdad que nos permite calcular un valor de W para dos valores dados de U y V .

En resumen, dado un conjunto discreto de argumentos $V_1, V_2, \dots, V_n$, por intermedio de la ecuación (4.3) calcularemos sus correspondientes $U_1, U_2, \dots, U_n$, y por (4.5) los de $W_1, W_2, \dots, W_n$. Llevadas estas ternas de (U, V, W) a la ecuación (3.6), nos darán una serie de cantidades, en general distintas de cero, existiendo una solución entre aquellas para las cuales ocurra un cambio de signo. Una simple interpolación nos permitirá disponer de una solución aproximada U_0, V_0, W_0 .

Ahora bien, si suponemos que los errores u, v, w , contenidos en esta solución aproximada, son lo suficientemente pequeños para poder tomar los argumentos por sus senos hiperbólicos y considerar sus cosenos hiperbólicos iguales a la unidad, nos resulta

$$\begin{aligned} F(U) &= F(U_0) + u A_1 & F(V - U) &= F(V_0 - U_0) + (v - u) A_4 \\ F(V) &= F(V_0) + v A_2 & F(W - U) &= F(W_0 - U_0) + (w - u) A_5 \\ F(W) &= F(W_0) + w A_3 & F(W - V) &= F(W_0 - V_0) + (w - v) A_6 \\ \Phi(VU) &= \Phi(V_0 U_0) + (A_1 - A_4)u + (A_2 - A_4)v \\ \Phi(WU) &= \Phi(W_0 U_0) + (A_5 - A_1)u + (A_3 - A_5)w \\ \Phi(WV) &= \Phi(W_0 V_0) + (A_6 - A_2)v + (A_3 - A_6)w \end{aligned}$$

siendo

$$\begin{aligned} A_1 &= \operatorname{Ch} U_0 - 1 & A_4 &= \operatorname{Ch} (V_0 - U_0) - 1 \\ A_2 &= \operatorname{Ch} V_0 - 1 & A_5 &= \operatorname{Ch} (W_0 - U_0) - 1 \\ A_3 &= \operatorname{Ch} W_0 - 1 & A_6 &= \operatorname{Ch} (W_0 - V_0) - 1 \end{aligned}$$

Sustituyendo todas estas expresiones en las ecuaciones (3.6), (3.7) y (3.12) del sistema fundamental, obtenemos el sistema

$$\begin{aligned} [A_4 - q A_1] u + [p A_2 - A_4] v &= R_1 \\ -k A_5 u + h A_6 v + [k A_5 - h A_6 - A_3] w &= R_2 \\ [A_4 - A_1 + (1 - N) (A_1 - A_5)] u + [A_2 - A_4 + (1 - Q) (A_6 - A_2)] v + \\ + [1 - N) (A_5 - A_3) + (1 - Q) (A_3 - A_6)] w &= R_3 \end{aligned}$$

en el que sus segundos miembros R_1 , R_2 , R_3 , son los residuos de las ecuaciones fundamentales en la aproximación anterior, es decir

$$\begin{aligned} R_1 &= F(V_0 - U_0) - p F(V_0) + q F(U_0) \\ R_2 &= h F(W_0 - V_0) - k F(W_0 - U_0) + F(W_0) \\ R_3 &= \Phi(V_0 U_0) - (1 - N) \Phi(W_0 U_0) + (1 - Q) \Phi(W_0 V_0) \end{aligned}$$

En general, si la excentricidad no alcanza valores muy grandes, puede afirmarse que una sola aproximación suele ser suficiente para obtener valores aceptables de U , V , W . Asimismo, la primera etapa del cálculo puede eliminarse partiendo de las cantidades aproximadas $U_0 = \theta_1 - \theta_3$, $V_0 = \theta_1 - \theta_4$, $W_0 = \theta_4 - \theta_1$, si bien en este caso suelen ser necesarias de tres a cuatro aproximaciones.

5. CÁLCULO DE LOS ELEMENTOS DE LA ÓRBITA

Una vez obtenidas las cantidades U , V , W , que satisfacen al sistema fundamental, es necesario calcular los elementos de la órbita dada. Así, de las expresiones (3.5) se obtendrá v , por cualquiera de las fórmulas

$$\begin{aligned} v &= \frac{F(V - U) - R F(V)}{T_{23} - R T_{24}} = \frac{F(V - U) - S F(U)}{T_{23} - S T_{34}} = \\ &= \frac{F(W - U) - Q F(W)}{T_{13} - Q T_{14}} = \frac{F(W - V) - N F(W)}{T_{12} - N T_{14}} \end{aligned} \quad (5.1)$$

que sirven, a su vez, de control de los resultados anteriores.

Análogamente, de las igualdades (3.4) que no contienen ρ_1 , se deduce

$$C = \frac{\Delta_{23}}{\sqrt{T_{23} - F(V - U)}} = \frac{\Delta_{34}}{\sqrt{T_{34} - F(U)}} = \frac{\Delta_{24}}{\sqrt{T_{24} - F(V)}} \quad (5.2)$$

Consideremos ahora tres instantes t_i , t_j , t_k , y escribamos las ecuaciones (2.4) para los pares (t_i, t_j) , (t_j, t_k) , (t_i, t_k) . Tendremos

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{ij}}{C} &= e (Sh H_j - Sh H_i) - Sh (H_j - H_i) \\ \frac{\Delta_{jk}}{C} &= e (Sh H_k - Sh H_j) - Sh (H_k - H_j) \\ \frac{\Delta_{ik}}{C} &= e (Sh H_k - Sh H_i) - Sh (H_k - H_i) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Sumando las dos primeras y restando la tercera, se deduce fácilmente

$$\frac{\Delta_{ij} + \Delta_{jk} - \Delta_{ik}}{C} = -[Sh (H_j - H_i) + Sh (H_k - H_j) - Sh (H_k - H_i)] \quad (5.4)$$

De forma análoga, multiplicando la segunda y primera respectivamente por $Sh (H_j - H_i)$ y $Sh (H_k - H_j)$, y restando, resulta

$$\frac{\Delta_{jk} Sh (H_j - H_i) - \Delta_{ij} Sh (H_k - H_j)}{C} =$$

$$= -e Sh H_j [Sh (H_j - H_i) + Sh (H_k - H_j) - Sh (H_k - H_i)] \quad (5.5)$$

Finalmente, multiplicando la primera y segunda respectivamente por $Ch (H_k - H_j)$, $Ch (H_j - H_i)$ y restando a estos productos la tercera, se obtiene

$$\frac{\Delta_{ij} Ch (H_k - H_j) + \Delta_{jk} Ch (H_j - H_i) - \Delta_{ik}}{C} =$$

$$= -e Ch H_j [Sh (H_j - H_i) + Sh (H_k - H_j) - Sh (H_k - H_i)] \quad (5.6)$$

Dividiendo (5.5) y (5.6) por (5.4), se deducen las relaciones

$$e Sh H_j = \frac{\Delta_{jk} Sh (H_j - H_i) - \Delta_{ij} Sh (H_k - H_j)}{\Delta_{ij} + \Delta_{jk} - \Delta_{ik}} \quad (5.7)$$

$$e Ch H_j = \frac{\Delta_{ij} Ch (H_k - H_j) + \Delta_{jk} Ch (H_j - H_i) - \Delta_{ik}}{\Delta_{ij} + \Delta_{jk} - \Delta_{ik}}$$

que para los índices $i = 2, j = 3, k = 4$, adoptan la forma

$$e Sh H_3 = \frac{R Sh (V - U) - RS Sh U}{RS + R - S} \quad (5.8)$$

$$e Ch H_3 = \frac{RS Ch U + R Ch (V - U) - S}{RS + R - S}$$

y nos permite calcular la excentricidad y el argumento H_3 , y por consiguiente $H_4 = H_3 + U$, $H_2 = H_3 - V + U$, $H_1 = H_3 - W + U$.

La época T de paso por periastro, se obtiene sin dificultades por medio de la fórmula (2.3). En cuanto a los elementos Ω, ω, i , podemos seguir el método descrito en nuestro trabajo [6], que consistirá ahora en calcular tres valores de v , dados por (2.2) y aplicar el siguiente formulario:

$$\begin{aligned} p_i &= \tan \theta_i & q_i &= \tan v_i \\ p_j &= \tan \theta_j & q_j &= \tan v_j \\ p_k &= \tan \theta_k & q_k &= \tan v_k \end{aligned}$$

$$M_i = \begin{vmatrix} p_j + q_j & 1 - p_j q_j \\ p_k + q_k & 1 - p_k q_k \end{vmatrix} \quad N_i = \begin{vmatrix} p_j - q_j & 1 + p_j q_j \\ p_k - q_k & 1 + p_k q_k \end{vmatrix}$$

donde los determinantes M_i , N_i , se escribirán en el orden de la permutación $(i j k)$. Los elementos Ω , ω , i , vienen determinados por las igualdades

$$\begin{aligned}\operatorname{tag}(\omega + \Omega) &= -\frac{\sum q_i M_i}{\sum M_i} & \operatorname{tag}(\omega - \Omega) &= -\frac{\sum q_i N_i}{\sum N_i} \\ \operatorname{tag}^2 \frac{i}{2} &= \frac{\cos(\omega + \Omega) \sum N_i}{\cos(\omega - \Omega) \sum M_i}\end{aligned}$$

El semieje mayor a se obtiene por la fórmula (2.8).

6. DETERMINACIÓN DE UNA ÓRBITA HIPERBÓLICA. SEGUNDO CASO

Consideremos ahora el caso en que los datos de observación sean: $(\rho_1, \theta_1, t_1), (\theta_2, t_2), (\theta_3, t_3), (\theta_4, t_4), (\theta_5, t_5), (\theta_6, t_6)$.

Por resultar más conveniente, hagamos aquí

$$U = H_2 - H_1, \quad V = H_3 - H_1, \quad W = H_4 - H_1, \quad X = H_5 - H_1, \quad (6.1) \\ Y = H_6 - H_1.$$

y designemos por α, β, γ , las razones dobles de las cuaternas $(\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4), (\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_5), (\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_6)$. Evidentemente tendremos

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\operatorname{sen}(\theta_3 - \theta_1) \operatorname{sen}(\theta_4 - \theta_2)}{\operatorname{sen}(\theta_3 - \theta_2) \operatorname{sen}(\theta_4 - \theta_1)} \\ \beta &= \frac{\operatorname{sen}(\theta_3 - \theta_1) \operatorname{sen}(\theta_5 - \theta_2)}{\operatorname{sen}(\theta_3 - \theta_2) \operatorname{sen}(\theta_5 - \theta_1)} \\ \gamma &= \frac{\operatorname{sen}(\theta_3 - \theta_1) \operatorname{sen}(\theta_6 - \theta_2)}{\operatorname{sen}(\theta_3 - \theta_2) \operatorname{sen}(\theta_6 - \theta_1)}\end{aligned} \quad (6.2)$$

y por tanto, de las ecuaciones (2.9) se deducen las tres igualdades

$$\begin{aligned}\frac{[\nu T_{13} - F(V)] [\nu T_{24} - F(W - U)]}{[\nu T_{23} - F(V - U)] [\nu T_{14} - F(W)]} &= \alpha \\ \frac{[\nu T_{13} - F(V)] [\nu T_{25} - F(X - U)]}{[\nu T_{23} - F(V - U)] [\nu T_{15} - F(X)]} &= \beta \\ \frac{[\nu T_{13} - F(V)] [\nu T_{26} - F(Y - U)]}{[\nu T_{23} - F(V - U)] [\nu T_{16} - F(Y)]} &= \gamma\end{aligned} \quad (6.3)$$

De igual modo, escribiendo las ecuaciones del tipo (3.11) para las mismas cuaternas, obtendremos las tres igualdades.

$$\begin{aligned}[\nu T_{12} - F(U)] \Phi(WV) - [\nu T_{13} - F(V)] \Phi(WU) + [\nu T_{14} - F(W)] \Phi(VU) &= 0 \\ [\nu T_{12} - F(U)] \Phi(XV) - [\nu T_{15} - F(V)] \Phi(XU) + [\nu T_{15} - F(X)] \Phi(VU) &= 0 \\ [\nu T_{12} - F(U)] \Phi(YV) - [\nu T_{13} - F(V)] \Phi(YU) + [\nu T_{16} - F(Y)] \Phi(VU) &= 0\end{aligned} \quad (6.4)$$

El sistema formado por las seis ecuaciones (6.3), (6.4), que contiene las seis incógnitas U, V, W, X, Y, v , permitirá, en general, calcular estos valores, aunque su resolución no pueda lograrse como en el caso anterior.

Partiendo de una solución aproximada $U_0, V_0, W_0, X_0, Y_0, v_0$, podrá llegarse, por un proceso asintótico, análogo al que hemos indicado, a la solución deseada.

El cálculo de los elementos de la órbita, es completamente similar al descrito en el caso precedente. En efecto, por conocerse v , podremos aplicar las expresiones (5.7) sin más que sustituir cualquier Δ_{ij} por su expresión (2.9) y multiplicar numerador y denominador por C . El semieje mayor, único elemento que no puede calcularse como allí se indicó, se obtendrá por cualquiera de las expresiones siguientes:

$$a = \frac{\rho_1 \cos(\theta_1 - \Omega)}{(e \cos H_1 - 1) \cos(v_1 + \omega)} = \frac{(1 + e \cos v_1) \cos(\theta_1 - \Omega)}{(e^2 - 1) \cos(v_1 + \omega)}$$

7. DETERMINACIÓN DE UNA ÓRBITA HIPERBÓLICA. TERCER CASO

Cuando los datos de observación son dos distancias y cinco ángulos de posición, por ejemplo: $(\rho_1, \theta_1, t_1), (\rho_2, \theta_2, t_2), (\theta_3, t_3), (\theta_4, t_4), (\theta_5, t_5)$, se puede llegar fácilmente a un sistema de cinco ecuaciones con las cinco incógnitas U, V, W, X, v .

En efecto, subsisten las dos primeras ecuaciones de cualquiera de los grupos (6.3) y (6.4); en cuanto a la quinta ecuación que nos falta, podrá ser la siguiente:

$$\frac{v T_{23} - F(V - U)}{v T_{13} - F(V)} = \frac{\rho_2 \sin(\theta_3 - \theta_2)}{\rho_1 \sin(\theta_3 - \theta_1)} = \frac{1}{\mu}$$

u otra de las que resultan de sustituir la θ_3 , por θ_4 , ó θ_5 .

Como se comprueba fácilmente, en este caso las dos primeras ecuaciones (6.3) pueden ser substituidas con ventaja por las que siguen:

$$\frac{v T_{24} - F(W - U)}{v T_{14} - F(W)} = \frac{\alpha}{\mu} \quad \frac{v T_{25} - F(X - U)}{v T_{15} - F(X)} = \frac{\beta}{\mu}$$

Los métodos de aproximación que hemos indicado en los casos anteriores, son aplicables a éste, y el cálculo de los elementos orbitales no necesita nuevas aclaraciones.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. VIDAL: Rev. de Geofísica, año VI, 22, 1947. Madrid.
- [2] R. CIB: *Urania*, núm. 244, 1956. Tarragona.
- [3] R. CIB: The Astronomical Journal, 63, núm. 9, 1958. (U. S. A.).
- [4] R. CIB: Rev. Acad. Ciencias, serie 3, tomo XV, fascículo 1.º, 1960. Zaragoza.
- [5] M. LISO: Rev. Acad. Ciencias, serie 2, tomo XVI, fascículo 1.º, 1961. Zaragoza.
- [6] R. CIB: *Urania*, núm. 252, 1960. Tarragona.

Seminario Matemático "García de Galdeano"
Sección de Astronomía y Geodesia
ZARAGOZA

EL PROBLEMA DE LA CONVERSION DE FIGURAS LOGICAS

por

JOSÉ JAVIER ETAYO

1. Introducción. Es perfectamente conocido cómo la aplicación de técnicas algebraicas a las operaciones de la lógica tradicional ha producido una generalización de esta doctrina y ha sido el fundamento de una estructuración matemática de la lógica, respecto de la cual la lógica aristotélica ocupa un reducido lugar en el campo general de la lógica moderna.

Nos proponemos, entonces, exponer aquí un tratamiento del problema clásico de la *deducción lógica* mediante la particularización a este terreno de aquellos métodos. Concretamente, obtener las leyes del silogismo aristotélico a partir de la estructura reticular de las proposiciones. Las conversiones tradicionales de unas proposiciones en otras y el establecimiento de los modos legítimos en las distintas figuras del silogismo tienen una traducción inmediata en términos de las propiedades de las operaciones de un retículo; más concretamente, del retículo de partes de un conjunto.

Cada uno de nuestros teoremas está dedicado a demostrar la validez de uno o más modos. Los modos imperfectos los obtenemos de los de la primera figura mediante transformaciones compatibles con el retículo, en lugar de transformar los imperfectos en perfectos, para demostrar su legitimidad, como se hace tradicionalmente; la idea, por descontado, es la misma.

No sabemos, y no nos chocaría, que este intento haya sido ya realizado, pero al menos no lo hemos encontrado¹. Uno de los libros más recientes, G. T. KNEEBONE, *Mathematical Logic and the Foundations of Mathematics*, Van Nostrand, London, 1963, que presenta una exposición introductoria a los problemas y las técnicas de la lógica matemática, aun dedicando un primer capítulo a la lógica aristotélica, lo hace siguiendo el tratamiento tradicional de ésta. En cualquier caso puede tomarse este modesto artículo como de carácter meramente expositivo y de sistematización; casi como un entretenimiento.

Supondremos conocidos los rudimentos del álgebra de conjuntos. Utilizaremos como notaciones: $A \cup B$ para la unión de los conjuntos A y B ; $A \cap B$ para la intersección; U , conjunto *universal*; A' , conjunto *complementario* de A respecto de U ; O , conjunto *vacío*; siempre que denotemos un conjunto por una letra distinta de la O se entenderá implícitamente que es un conjunto no vacío. Como operaciones lógicas consideramos: $X \Rightarrow Y$ para la *implicación lógica*; $X \Leftrightarrow Y$, *equivalencia lógica*.

¹ Véase, no obstante, el apéndice, § 8.

Si, en concreto, definimos cada conjunto A como formado por todos los elementos que tienen una cierta propiedad a , la relación

$$A \subset B \quad (1)$$

equivale a decir que todos los elementos que tienen la propiedad a poseen también la propiedad b o, lo que es lo mismo, que la propiedad a implica la b , lo que puede denotarse por

$$a \Rightarrow b.$$

Del mismo modo,

$$A \cap B = 0 \quad (2)$$

equivale a decir que no hay ningún elemento que posea a la vez las propiedades a y b , o sea, que ningún elemento con la propiedad a tiene la propiedad b . Esta expresión implica las dos siguientes:

$$A \subset B', \quad B \subset A'$$

y recíprocamente. Si, por el contrario,

$$A \cap B \neq 0, \quad (3)$$

habrá elementos que pertenezcan a la vez a A y a B , lo que equivale a decir que algún elemento de A es también elemento de B , o bien, que algún elemento con la propiedad a tiene también la propiedad b .

Finalmente,

$$A \cap B' \neq 0 \quad (4)$$

nos dice que hay elementos comunes a A y al complementario de B , esto es, que algún elemento de A no es de B ; o todavía: algún elemento que tiene la propiedad a no tiene la propiedad b .

Estas operaciones de intersección y contenido entre conjuntos de elementos que poseen determinadas propiedades se expresarán en general, cuando no se quiera especificar de qué operación se trata, en la forma

$$A \cdot B.$$

La sustitución de la operación genérica " $\cdot$ " por alguna de las anteriores nos concreta el tipo de relación que queremos expresar entre esas propiedades. Siempre que escribamos una expresión de alguna de las formas (1) a (4) puede quedar inmediatamente traducida a lenguaje gramatical o lógico mediante el significado que a todas ellas acabamos de dar.

2. Definiciones.

DEFINICIÓN 1. A toda expresión de la forma

$$P = A \cdot B$$

le llamaremos una *proposición*. El término A es el *sujeto* y B el *predicado* de esa proposición. Con relación a la operación que define a las proposiciones se clasifican éstas en los siguientes tipos:

A: Se llama proposición A o *universal afirmativa* a la que tiene por expresión la

$$A \subset B.$$

E: Una proposición es E o *universal negativa* si se expresa mediante

$$A \cap B = 0.$$

I: La proposición es I o *particular afirmativa* cuando se da por

$$A \cap B \neq 0$$

O: Proposición O o *particular negativa* es la dada por

$$A \cap B' \neq 0.$$

Generalmente representaremos por los símbolos x, y, ... el tipo de proposición general cuando no queramos especificar a cuál de ellos pertenece; x, y, ... son, pues, variables que toman valores en el conjunto {A, E, I, O}.

DEFINICIÓN 2. Dadas tres proposiciones, P_1 , P_2 , P_3 , se llama *silogismo* a la expresión

$$P_1 \cap P_2 \Rightarrow P_3$$

A P_1 y P_2 se les llama *premisas* y a P_3 , *conclusión*.

La forma que deben adoptar las proposiciones que integran un silogismo queda establecida en la siguiente definición.

DEFINICIÓN 3. Los silogismos se clasifican, de acuerdo con sus proposiciones, en las siguientes figuras:

1: Un silogismo es de la *primera figura* cuando se expresa mediante

$$(A \cdot B) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B).$$

2: Es de la *segunda figura* cuando tiene la forma:

$$(B \cdot A) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B).$$

3: Es de la *tercera figura* si tiene la forma:

$$(A \cdot B) \cap (A \cdot C) \Rightarrow (C \cdot B).$$

4: Y de la *cuarta figura* si es

$$(B \cdot A) \cap (A \cdot C) \Rightarrow (C \cdot B).$$

El elemento A se llama *término medio* del silogismo, el B es el *término mayor* y el C el *menor*. La primera premisa es la *mayor*, por contener a este término y la segunda, la *premise menor*.

Un *modo* de una figura es el silogismo que se obtiene sustituyendo en su expresión las operaciones genéricas " $\cdot$ " por las correspondientes de cada proposición. Se dice entonces que el modo es x-y-z, donde habrá que sustituir estas letras por las de la definición 1 que tipifiquen a cada proposición. Tradicionalmente se utilizan palabras que contengan a aquellas vocales y sirvan de regla nemotécnica, como haremos también aquí. Los

modos de la primera figura se llaman *perfectos*, e imperfectos los de las restantes.

DEFINICIÓN 4. Las transformaciones aplicables a los silogismos pueden ser de tres clases:

m: Se llama transformación m o *mutación* a la transformación

$$m: (P_1 \cap P_2 \Rightarrow P_3) \rightarrow (P_2 \cap P_1 \Rightarrow P_3),$$

que queda justificada por la propiedad conmutativa de la intersección. La mutación transforma el modo x-y-z en el y-x-z, esto es:

$$m(x-y-z) = y-x-z$$

Este paso lo transcribiremos en la palabra que representa el modo mediante

$$x-y-z \xrightarrow{m} y-x-z \quad (5)$$

que indica que se ha producido una mutación entre las proposiciones de tipos x e y.

s: Dada una proposición de tipo e (o i), se llama *conversión* s o *simpliciter* a la transformación

$$s: (A \cap B = 0) \rightarrow (B \cap A = 0)$$

$$s: (A \cap B \neq 0) \rightarrow (B \cap A \neq 0)$$

igualmente justificada por la conmutatividad de $\cap$. La proposición obtenida es, como se ve, del mismo tipo que la original, es decir,

$$s(x) = x,$$

donde $x = e, i$. Denotaremos esta transformación así:

$$x \xrightarrow{s} x s$$

Cuando en un silogismo haya que aplicar s a más de una proposición, se escribirá s (P_i) para indicar a qué proposición se aplica.

Tanto m como s son transformaciones *involutivas*.

p: Dada una proposición A, $A \subset B$, se llama *conversión p* o *per accidens* a la transformación:

$$p: (A \subset B) \rightarrow (B \cap A \neq 0)$$

Está justificada esta definición ya que, si $A \subset B$, $B \cap A = A \neq 0$. Así, que, mediante p, una proposición A se transforma en una proposición i:

$$p(A) = i,$$

o bien,

$$A \xrightarrow{p} i p \quad (6)$$

Esta transformación es eminentemente distinta de las otras dos. Mediante s, por ejemplo, se transforma una proposición en otra equivalente, por la propiedad involutoria de la transformación, esto es,

$$s(P) \Leftrightarrow P.$$

Mediante p , en cambio, $p(P) = P'$, pero no es cierto que, a su vez, sea $p(P') = P$. De $B \cap A \neq O$ no se sigue en efecto que $A \subset B$. Esto hace que, así como m y s podemos emplearlas en ambos sentidos, p sólo puede actuar en uno. Entonces, si la proposición A es la conclusión del silogismo, aplicándole p se transforma en otro silogismo también válido, pero más débil que el primero, ya que el tipo i está contenido en el A , es decir, A implica i . Pero ocurre lo contrario si se trata de la proposición que constituye una premisa, ya que sustituiríamos una premisa A por una i , que es más débil, perdiendo condiciones y, por consiguiente, no podemos asegurar la validez del silogismo transformado, aun cuando contásemos con la del original. Al revés ocurrirá si en un silogismo legítimo sustituimos una premisa i por la A correspondiente, puesto que entonces hemos impuesto una condición más potente, lo que hace que a fortiori siga siendo válida la conclusión.

En resumen, pues, mediante p podemos pasar, como habíamos indicado, de una conclusión A a una conclusión i , pero, si se trata de una premisa, habremos de pasar de una proposición i a una A . Expresaremos esto, de modo análogo a como hemos hecho en (6) para la conclusión, en la forma:

$$p(i) = A$$

o su equivalente

$$i \xrightarrow{p} AP \quad (7)$$

para las premisas

La transformación (6) tiene realmente, como veremos, poco interés, ya que ha perdido fuerza el silogismo al conseguir una conclusión más limitada que la que previamente teníamos. Del mismo modo podíamos transformar una conclusión E ($A \cap B = O$) en una proposición o deducida de ella ($A \cap B' \neq O$). Entonces, aplicada p a una conclusión se tendría:

$$p(E) = O, \quad \text{o sea,} \quad E \xrightarrow{p} OP$$

y, aplicada a una premisa,

$$p(O) = E, \quad \text{o sea,} \quad O \xrightarrow{p} EP$$

En los corolarios del párrafo 4 obtenemos estos tipos de silogismos que, por estar contenidos en los más fuertes de sus correspondientes teoremas, no suelen considerarse, aun siendo ciertos, como verdaderos silogismos. Pero hemos querido obtenerlos porque, mediante ulteriores transformaciones, pueden darnos silogismos de otras figuras, aun cuando también éstos, como es natural, están contenidos en otros; no obstante, han tenido mejor suerte y han sido tradicionalmente incluidos como modos de esas figuras, lo que no consiguieron sus originales en la primera². Del mismo modo, me-

2 Nos referimos a BAMLIP, que es un modo más débil que DIMATIS, y a FESAP que, a su vez, está contenido en FRESISON. No deben ser tenidos, pues, como modos de la cuarta figura, a no ser que se adopten también los correspondientes de la primera (corolarios de los teoremas 1 y 4) y los que de ellos se obtienen igualmente en las figuras segunda y tercera. La única diferencia que hay entre ellos es que los de la primera figura son más débiles por serlo la conclusión, mientras que los de la cuarta lo son por disponer de una premisa más fuerte.

diente conversiones P se pueden obtener silogismos más débiles en las figuras segunda y tercera sólo dos de los cuales, DARAPTI y FELAPTON de la tercera, han logrado inexplicablemente rango distinguido frente a sus compañeros de igual categoría.

Para sistematizar la obtención de los modos legítimos, introduciremos cada uno de ellos mediante un teorema y los corolarios de esos teoremas serán silogismos más débiles deducidos de ellos. Finalmente, al transformar un modo en otro de otra figura, se conserva, como es costumbre, la letra inicial de la palabra que la recuerda.

3. Dos lemas. De todas las posibles combinaciones que cabe establecer, respecto del tipo de proposición, para cada una de las premisas y la conclusión de un silogismo, la lógica tradicional elimina de antemano aquéllas que representan silogismos no válidos. Para ello da unas condiciones que excluyen la posibilidad de poder formar un silogismo, las llamadas *leyes o cánones del silogismo*. Recogemos en los siguientes lemas las dos más importantes y generales³; para demostrar mediante ellos la imposibilidad de formar un silogismo válido con las características apuntadas para las premisas, bastará comprobar que, dadas tales premisas, se pueden seguir distintas conclusiones que se contradicen entre sí. La demostración habría de hacerse para cada una de las figuras pero, por brevedad, nos ceñiremos a una solamente, siendo para las restantes análogo el procedimiento; por otra parte, tratándose de una demostración de tipo negativo, bastará que demostremos en un caso la imposibilidad.

LEMA 1. Si P_1 y P_2 son ambas negativas (E u o), no determinan unívocamente una conclusión P_3 .

DEMOSTRACIÓN. Vamos a ver que no se sigue conclusión de E-E, o-o ni E-o; no hace falta comprobar o-E, ya que de ella pasamos a E-o mediante M .

E-E: $(A \cap B = 0) \cap (C \cap A = 0)$. De $(C \cap A) \cap B = C \cap (A \cap B)$ y de las premisas establecidas se sigue: $0 \cap B = C \cap 0$, que se verifica idénticamente cualesquiera que sean B y C , esto es, cualquiera que sea el tipo de proposición P_3 que relacione C y B .

o-o: $(A \cap B' \neq 0) \cap (C \cap A' \neq 0)$. La proposición $C \subset B$ es compatible con ambas premisas, pero también lo es la $C \cap B = 0$, siendo $B \cap A = 0$; y otras distintas conclusiones que no quedan, por lo tanto, unívocamente determinadas.

E-o: $(A \cap B = 0) \cap (C \cap A' \neq 0)$. De la primera resulta $A' \cap B = B$ ya que, en efecto, $A \cup A' = U \Rightarrow (A \cup A') \cap B = (A \cap B) \cup (A' \cap B) = U \cap B$, por la ley distributiva, y de aquí, por la primera premisa, $0 \cup (A' \cap B) = A' \cap B = B$. Entonces, cualquiera de estas dos conclusiones, incompatibles entre sí, son compatibles con ambas premisas: $C \subset B$ y $C \subset B' \cap A'$, que da la conclusión $C \cap B = 0$.

LEMA 2. Si P_1 y P_2 son dos proposiciones particulares (I u o) no determinan unívocamente ninguna conclusión.

³ Ambos lemas vienen expresados en la lógica tradicional por las leyes: *Nihil sequitur geminis ex particularibus unquam*, para el 2, y *Utraque si praemisa neget nihil inde sequetur*, el lema 1.

DEMOSTRACIÓN. De acuerdo con el lema anterior, sólo necesitaremos demostrar éste en los casos I-I, I-O.

I-I: $(A \cap B \neq 0) \cap (C \cap A \neq 0)$. Puede verificarse:

$$C \subset B;$$

en efecto, sería $C \cap B = C$, luego $C \cap A \neq 0$ es equivalente a

$$(C \cap B) \cap A \neq 0 \Rightarrow C \cap (B \cap A) \neq 0,$$

luego $A \cap B \neq 0$, compatible con ambas premisas.

O también

$$C \cap B = 0$$

cuando sea $C \cap A \neq A$, sin más que tomar $B = C'$.

O también

$$C \cap B \neq 0,$$

eligiendo $B = C$.

I-O: $(A \cap B \neq 0) \cap (C \cap A' \neq 0)$. Puede ser $C \subset A' \cap B$, luego $C \subset B$; o también $C \subset B' \cap A'$, luego $C \cap B = 0$.

4. Demostración de los modos perfectos. Responden, como hemos dicho, al esquema: $(A \cdot B) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B)$.

LEMA 3. Si en un silogismo de la primera figura es P_1 particular (I, o) y P_2 universal (A, E), no se sigue unívocamente ninguna conclusión.

DEMOSTRACIÓN. Sólo necesitamos probarlo, de acuerdo con el lema 1, en los casos siguientes.

I-A: $(A \cap B \neq 0) \cap (C \subset A)$. Puede ser: $C \subset A \cap B$, luego $C \subset B$; o $C \subset A \cap B'$, luego $C \cap B = 0$.

I-E: $(A \cap B \neq 0) \cap (C \cap A = 0)$. Cabe elegir $C \subset B \cap A'$, luego $C \subset B$; o también $C \subset (A \cup B)'$, y entonces $C \cap B = 0$.

O-A: $(A \cap B' \neq 0) \cap (C \subset A)$. Tomando $C \subset A \cap B'$ es $C \cap B = 0$; y para $C \subset A \cap B$, que no es necesariamente 0, sería $C \subset B$.

LEMA 4. La conclusión no está unívocamente determinada si es P_1 afirmativa (A, I) y P_2 negativa (E, o), en un silogismo de la primera figura.

DEMOSTRACIÓN. Por el lema 2 queda eliminado el caso I-O, y por el lema 3, el I-E. Quedan por probar, por lo tanto, los dos únicos casos:

A-E: $(A \subset B) \cap (C \cap A = 0)$. Puede verificarse siendo: $C \subset B' \Rightarrow \Rightarrow C \cap B = 0$; $C \subset A' \cap B \Rightarrow C \subset B$, etc.

A-O: Lo mismo que el anterior.

COROLARIO. Las únicas combinaciones admisibles para las premisas de un silogismo de la primera figura son las siguientes:

A-A, E-A, A-I, E-I.

TEOREMA 1. $(A \subset B) \cap (C \subset A) \Rightarrow (C \subset B)$.

DEMOSTRACIÓN. En efecto, por la propiedad transitiva de la relación $\subset$ de inclusión se sabe que $C \subset A$ y $A \subset B$ implican $C \subset B$. Este modo es el silogismo conocido tradicionalmente por BARBARA, en virtud de ser A los tipos de sus tres proposiciones.

COROLARIO 1. $(A \subset B) \cap (C \subset A) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)$.

DEMOSTRACIÓN. Es trivial, ya que

$$C \subset B \xrightarrow{P} (B \cap C \neq 0) \xrightarrow{S} (C \cap B \neq 0)$$

Este silogismo, más débil que BARBARA, no suele considerarse como de la primera figura por estar contenido en el anterior. Podemos llamarme BARALIPSON, ya que pasamos de la conclusión A a la IP mediante P, y de ésta a IPS por S.

TEOREMA 2. $(A \cap B = 0) \cap (C \subset A) \Rightarrow (C \cap B = 0)$, o *silogismo CELARENT*.

DEMOSTRACIÓN. Por la asociatividad de la operación intersección se tiene:

$$C \cap (A \cap B) = (C \cap A) \cap B; \quad (8)$$

de $A \cap B = 0$ resultará:

$$C \cap 0 = 0 = (C \cap A) \cap B$$

y como $C \subset A$, será

$$C \cap A = C \Rightarrow C \cap B = 0,$$

c. q. d.

COROLARIO 2. $(A \cap B = 0) \cap (C \subset A) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)$.

Ya que, de $B \cup B' = U$, se obtiene sucesivamente:

$$\begin{aligned} C \cap (B \cup B') &= C \cap U = C \\ \Rightarrow (C \cap B) \cup (C \cap B') &= C \\ \Rightarrow 0 \cup (C \cap B') &= C \\ \Rightarrow C \cap B' &= C \neq 0. \end{aligned}$$

Es, pues, un silogismo más débil que CELARENT, del tipo E-A-O, no admitido tradicionalmente.

TEOREMA 3. $(A \subset B) \cap (C \cap A \neq 0) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)$, o *silogismo DARI*.

DEMOSTRACIÓN. Como en el teorema anterior, de $(A \cap B) \cap C = A \cap (B \cap C)$ y de $A \subset B \Rightarrow A \cap B = A$, resulta $A \cap C = A \cap (B \cap C)$, luego, por la segunda premisa, $A \cap (B \cap C) \neq 0$, lo que exige que sea $B \cap C \neq 0$.

COROLARIO 3. $(A \subset B) \cap (C \subset A) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)$.

Es el mismo que el del corolario 1, obtenido ahora sin más que sustituir $C \cap A \neq 0$ por la premisa más fuerte $C \subset A \Rightarrow C \cap A \neq 0$. Silogismo, por consiguiente, más débil que DARI y no considerado en la lógica tradicional.

TEOREMA 4. $(A \cap B = 0) \cap (C \cap A \neq 0) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)$, llamado *silogismo en FERIO*.

DEMOSTRACIÓN. De (8), por ser $A \cap B = 0$, resulta $C \cap 0 = 0 = (C \cap A) \cap B$. Entonces, de $B \cup B' = U$, resulta:

$$\begin{aligned} [(C \cap A) \cap B] \cup [(C \cap A) \cap B'] &= (C \cap A) \\ \Rightarrow (C \cap A) \cap B' &= C \cap A \neq 0, \end{aligned}$$

y de aquí, sucesivamente,

$$B' \cap (C \cap A) \neq 0, \quad (B' \cap C) \cap A \neq 0,$$

luego:

$$B' \cap C \neq 0.$$

COROLARIO 4. $(A \cap B = 0) \cap (C \subset A) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)$.

Sin más que sustituir la segunda premisa del teorema 4 por la otra, más fuerte, $C \subset A$. Este silogismo, más débil que FERIO, será, pues, del tipo E-AP-O, ya que la transformación hecha es del tipo (7), y coincide con el del corolario 2.

5. Cuarta figura. Los modos de la cuarta figura se obtienen directamente de los de la primera, de tal forma que ambas figuras pueden considerarse equivalentes. Como se sabe, esta figura no fue considerada por Aristóteles y sólo posteriormente se llegó a admitir.

LEMA 5. *Aplicando el producto de las transformaciones m y s (P_3) a un silogismo de la primera figura, cuya conclusión admita la transformación s , se obtiene un silogismo equivalente de la cuarta figura.*

DEMOSTRACIÓN. En efecto, un silogismo de la primera figura es de la forma $(A \cdot B) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B)$. Entonces:

$$m: [(A \cdot B) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B)] \xrightarrow{m} [(C \cdot A) \cap (A \cdot B) \Rightarrow (C \cdot B)]$$

$$s: [(C \cdot A) \cap (A \cdot B) \Rightarrow (C \cdot B)] \xrightarrow{s} [(C \cdot A) \cap (A \cdot B) \Rightarrow (B \cdot C)]$$

que es un silogismo de la cuarta figura. Los tipos de proposiciones, al pasar así, mediante s (P_3) $\cdot m$, de la primera figura a la cuarta, se modifican del siguiente modo:

$$(s \cdot m) [x \cdot y \cdot z] = s [y \cdot m \cdot x \cdot z] = y \cdot m \cdot x \cdot z \cdot s.$$

Ahora bien las únicas proposiciones que admiten la conversión s son, como vimos, las de los tipos E, I, luego los únicos silogismos de la primera figura que producen otro equivalente de la cuarta mediante $s \cdot m$ serán CELARENT y DARII. Por tanto:

TEOREMA 5. $(C \subset A) \cap (A \cap B = 0) \Rightarrow (B \cap C = 0)$

TEOREMA 6. $(C \cap A \neq 0) \cap (A \subset B) \Rightarrow (B \cap C \neq 0)$

Ambos se obtienen mediante el procedimiento descrito: Detallándolo en ambos casos:

$$\begin{aligned}
 & [(A \cap B = 0) \cap (C \subset A) \Rightarrow (C \cap B = 0)] \xrightarrow{M} [(C \subset A) \cap (A \cap B = 0)] \\
 & \quad \text{CE} \qquad \text{LA} \qquad \text{RENT} \qquad \text{CA} \qquad \text{M} \qquad \text{E} \\
 & \qquad \qquad \qquad \Rightarrow (C \cap B = 0) \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{E} \\
 & \xrightarrow{S} [(C \subset A) \cap (A \cap B = 0) \Rightarrow (B \cap C = 0)] \\
 & \qquad \text{CA} \qquad \text{M} \qquad \text{E} \qquad \text{ES}
 \end{aligned}$$

que es el silogismo conocido por CAMENTES.

Análogamente:

$$\begin{aligned}
 & [(A \subset B) \cap (C \cap A \neq 0) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)] \xrightarrow{M} [(C \cap A \neq 0) \cap (A \subset B) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)] \\
 & \xrightarrow{S} [(C \cap A \neq 0) \cap (A \subset B) \Rightarrow (B \cap C \neq 0)],
 \end{aligned}$$

que, como en el caso anterior, se transforma así:

$$[S(P_3) \cdot M] \text{ (DA-RI-I) } = \text{DI-M-A-IS}$$

o silogismo en DIMATIS.

LEMA 6. *Aplicando la transformación s a las dos premisas de un silogismo de la primera figura, que sea susceptible de tal transformación, se obtiene uno de la cuarta.*

DEMOSTRACIÓN.

$$\begin{aligned}
 & (A \cdot B) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B) \\
 & \xrightarrow{s(P_1)} (B \cdot A) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B) \\
 & \xrightarrow{s(P_2)} (B \cdot A) \cap (A \cdot C) \Rightarrow (C \cdot B),
 \end{aligned}$$

que es de la cuarta. El modo x-y-z de la primera figura se transforma, según esto, en el siguiente de la cuarta:

$$s(P_2) [s(P_1) (x-y-z)] = s(P_2) (xs-y-z) = xs-ys-z.$$

Como s es sólo aplicable a proposiciones E, I, el único silogismo de la primera figura susceptible de tal transformación es FERIO, luego;

TEOREMA 7. $(B \cap A = 0) \cap (A \cap C \neq 0) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)$.

Como se deduce directamente del lema, aplicándolo a FERIO. Entonces se obtiene para este silogismo la siguiente transformación de nombre:

$$[s(P_2) \cdot s(P_1)] \text{ (FE-RI-O) } = \text{FES-IS-O}$$

por lo que se le conoce por FRESISO.

Los silogismos CAMENTES, DIMATIS y FRESISO son los auténticos silogismos de la cuarta figura, lo mismo que BARBARA, CELARENT, DARII y FERIO lo son de la primera. No obstante, suelen tradicionalmente considerarse otros

dos, obtenidos de los corolarios del párrafo 4 y, por tanto, más débiles que éstos, de los cuales podrían deducirse.

COROLARIO 5. $(C \subset A) \cap (A \subset B) \Rightarrow (B \cap C \neq 0)$.

Basta aplicar el lema 5 al corolario 1. Teniendo en cuenta que s es una transformación involutiva y que, por consiguiente, $s \cdot s$ aplicada a una misma proposición es la identidad, resulta:

$$\begin{aligned} [(A \subset B) \cap (C \subset A) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)] &\xrightarrow{M} [(C \subset A) \cap (A \subset B) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)] \\ &\xrightarrow{s(P_3)} [(C \subset A) \cap (A \subset B) \Rightarrow (B \cap C \neq 0)], \end{aligned}$$

o sea:

$[s(P_3) \cdot M] (BA-RA-LIPS) = s(P_3) (BA-M-A-IPS) = BA-M-A-IPSS = BA-M-A-IP$, por la ya citada propiedad involutiva de 7. A este modo le llamaremos por eso **BAMALIP**⁴.

COROLARIO 6. $(B \cap A = 0) \cap (A \subset C) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)$.

Es un corolario del teorema 7, al aplicar $P(I) = AP$, que es una proposición más fuerte, en aquella demostración:

$$[(B \cap A = 0) \cap (C \cap A \neq 0) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)] \xrightarrow{P} [(B \cap A = 0) \cap (A \subset C) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)]$$

Entonces,

$$[P(P_2) \cdot s(P_1)] (FE-RI-O) = FES-AP-O$$

silogismo que llamaremos **FESAPO**⁵.

COROLARIO 7. $(C \subset A) \cap (A \cap B = 0) \Rightarrow (B \cap C' \neq 0)$.

Es un corolario del teorema 5, ya que $(B \cap C = 0) \Rightarrow (B \cap C' \neq 0)$: En efecto,

$$B \cap (C \cup C') = B \cap U = B \neq 0$$

$B \cap (C \cup C') = (B \cap C) \cup (B \cap C') = 0 \cup (B \cap C') \neq 0 \Rightarrow B \cap C' \neq 0$. El paso de $e(B \cap C = 0)$ a $o(B \cap C' \neq 0)$ es del tipo p . Podríamos entonces designar a este silogismo como del tipo $CA-M-E-OP$; pero, con ser tan legítimo como **FESAPO** y **BAMALIP**, no está incluido, sin embargo, en la lista tradicional de los de la cuarta figura.

6. Segunda figura. Son silogismos de la forma $(B \cdot A) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B)$.

LEMA 7. Las premisas no pueden ser ambas afirmativas.

DEMOSTRACIÓN. Por el lema 2 queda rechazada la combinación $I-I$. Veremos, pues, que no pueden darse $A-A$, $A-I$ ni $I-A$ si ha de quedar unívocamente determinada la conclusión.

$A-A$: $(B \subset A) \cap (C \subset A)$. Si $C \subset B$ se cumplen ambas, pero también si $C \subset A \cap B'$, con lo que $C \cap B = 0$, etc.

4 Para algunos autores, **BAMALIPTON** o **BRAMANTIP**, ambos igualmente correctos.

5 **FEPASMO**, creemos que incorrectamente, en algunos autores.

A-I: $(B \subset A) \cap (C \cap A \neq 0)$. Eligiendo $C \subset A \cap B'$ será $C \cap B = 0$; si elegimos $C \subset B$ también se cumplen las premisas.

I-A: $(B \cap A \neq 0) \cap (C \subset A)$. Puede ser $C \subset A \cap B$, luego $C \subset B$, o bien $C \subset A \cap B'$, con lo que $C \cap B = 0$, etc.

LEMA 8. No puede ser P_1 particular y P_2 universal.

DEMOSTRACIÓN. Se rechazan I-A, por el lema anterior y O-E por el lema 1. Quedan: I-E y O-A.

I-E: $(B \cap A \neq 0) \cap (C \cap A = 0)$. Se cumplen las premisas para $C \cup A \subset B$, y sería entonces $C \subset B$; o para $A = B$, y sería $C \cap B = 0$; etc.

O-A: $(B \cap A' \neq 0) \cap (C \subset A)$. Si $A \cap B \neq 0$ y $C \subset A \cap B$, es $C \subset B$; si $A \cap B' \neq 0$ y $C \subset A \cap B'$, es $C \cap B = 0$, etc.

COROLARIO. Las únicas posibilidades para las premisas son: E-A, A-E, E-I y A-O.

LEMA 9. Se puede pasar de la primera figura a la segunda mediante la transformación:

$$[(A \cdot B) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B)] \xrightarrow{s(P_1)} [(B \cdot A) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B)],$$

que sólo admiten los modos CELARENT y FERIO.

Esta aplicación cambia el nombre del silogismo según el siguiente esquema:

$$s(P_1)(X-Y-Z) = XS-Y-Z.$$

TEOREMA 8. $(B \cap A = 0) \cap (C \subset A) \Rightarrow (C \cap B = 0)$.

TEOREMA 9. $(B \cap A = 0) \cap (C \cap A \neq 0) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)$.

Se obtiene aplicando el lema 9 a los dos casos admisibles. Los modos correspondientes a los teoremas 8 y 9 tomarán respectivamente los nombres:

$$s(P_1)(C_E-A-E) = C_{ES}-A-E,$$

que es el silogismo en CESARE de la segunda figura, y

$$s(P_1)(F_E-I-O) = F_{ES}-I-O,$$

o modo FESTINO.

COROLARIO 8. $(B \cap A = 0) \cap (C \subset A) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)$.

Es un silogismo más débil que FESTINO, deducido del corolario 4, y que responderá al símbolo FES-AP-O.

LEMA 10. Se puede pasar de la primera figura a la segunda mediante el producto de transformaciones $s(P_3) \cdot s(P_1) \cdot M$.

DEMOSTRACIÓN.

$$\begin{aligned} & [(A \cdot B) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B)] \xrightarrow{M} [(C \cdot A) \cap (A \cdot B) \Rightarrow (C \cdot B)] \\ & \xrightarrow{s(P_1)} [(C \cdot A) \cap (B \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B)] \xrightarrow{s(P_3)} [(C \cdot A) \cap (B \cdot A) \Rightarrow (B \cdot C)]. \end{aligned}$$

El cambio que se produce es:

$$[s(P_3) \cdot s(P_1) \cdot M] (X-Y-Z) = Y-M-XS-ZS.$$

Como s es sólo aplicable a proposiciones E, I , el único modo perfecto transformable de esta manera es CELARENT.

TEOREMA 10. $(C \subset A) \cap (B \cap A = 0) \Rightarrow (B \cap C = 0)$.

DEMOSTRACIÓN. Basta aplicar el lema 10 a CELARENT:

$$[(A \cap B = 0) \cap (C \subset A) \Rightarrow (C \cap B = 0)] \rightarrow [(C \subset A) \cap (B \cap A = 0) \Rightarrow (B \cap C = 0)]. \text{ Entonces.}$$

$$[s(P_3) \cdot s(P_1) \cdot M] (CE-A-E) = CA-M-ES-ES,$$

que es el modo llamado CAMESTRES.

COROLARIO 9. $(C \subset A) \cap (B \cap A = 0) \Rightarrow (B \cap C' \neq 0)$.

Basta sustituir la conclusión E del teorema 10 por la o más débil. Como en el corolario 8, este modo no está reconocido en la lógica tradicional, por estar contenido en el del teorema anterior.

Queda un solo modo por encontrar, el de premisas $A-O$, que, evidentemente, no puede proceder de la reducción de ninguno de la primera figura. Demostremos el

TEOREMA 11. $(A \subset B) \cap (C \cap B' \neq 0) \Rightarrow (C \cap A' \neq 0)$.

DEMOSTRACIÓN. En efecto,

$$A \subset B \Rightarrow B' \subset A' \Rightarrow C \cap B' \subset C \cap A'$$

y, como $C \cap B' \neq 0$, habrá de ser $C \cap A' \neq 0$. A este modo se le llama BAROCO.

COROLARIO 10. *Un modo más débil de este silogismo es el del corolario 9.*

En efecto, en este caso basta sustituir la segunda proposición o por una más fuerte, E , con lo que se obtiene un silogismo más débil. Este modo responderá, pues, supuesto deducido del teorema 11, a la expresión $BA-EP-O$ y, como se ha dicho, no consta en la lógica aristotélica.

7. Tercera figura. Viene dada por la siguiente formulación:

$$(A \cdot B) \cap (A \cdot C) \Rightarrow (C \cdot B).$$

LEMA 11. *No puede ocurrir que sea afirmativa la primera proposición y negativa la segunda.*

DEMOSTRACIÓN. Como, por el lema 2, no pueden ser las dos particulares, habrá que estudiar únicamente los tres casos siguientes.

$A-E$: $(A \subset B) \cap (A \cap C = 0)$. Podemos elegir $C \subset B \cap A'$, luego $C \subset B$; o $C \subset B'$, luego $C \cap B = 0$, etc.

$A-O$: $(A \subset B) \cap (A \cap C' \neq 0)$. Las mismas elecciones.

1-E: $(A \cap B \neq 0) \cap (A \cap C = 0)$. Tomando $C \subset B \cap A'$ es $C \subset B$, y tomando $C \subset A' \cap B'$ sería $C \cap B = 0$.

COROLARIO. Los únicos modos posibles son de la forma A-A, E-A, I-A, A-I, O-A, E-I.

LEMA 12. Se puede pasar de la primera figura a la tercera mediante las siguientes transformaciones: 1. $s(P_2)$, 2. $s(P_3) \cdot s(P_2) \cdot M$.

DEMOSTRACIÓN 1. $[(A \cdot B) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B)] \rightarrow [(A \cdot B) \cap (A \cdot C) \Rightarrow (C \cdot B)]$. Este paso equivale a

$$s(P_2)(x-y-z) = x-ys-z.$$

$$\begin{aligned} 2. & [(A \cdot B) \cap (C \cdot A) \Rightarrow (C \cdot B)] \xrightarrow{M} [(C \cdot A) \cap (A \cdot B) \Rightarrow (C \cdot B)] \\ & \xrightarrow{s(P_2)} [(A \cdot C) \cap (A \cdot B) \Rightarrow (C \cdot B)] \xrightarrow{s(P_3)} [(A \cdot C) \cap (A \cdot B) \Rightarrow (B \cdot C)]. \end{aligned}$$

En este caso,

$$[s(P_3) \cdot s(P_2) \cdot M](x-y-z) = ys-m-x-zs.$$

TEOREMA 12. La reducción 1 es aplicable sólo a DARII y FERIO, obteniéndose respectivamente DATISI y FERISON.

DEMOSTRACIÓN. En efecto, s es aplicable sólo a proposiciones E, I, y en la primera figura no hay más modos que los dos del enunciado que tienen a P_2 susceptible de ser transformada por s . Entonces:

$$[(A \subset B) \cap (C \cap A \neq 0) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)] \rightarrow [(A \subset B) \cap (A \cap C \neq 0) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)]$$

y, en el nombre,

$$s(P_2)(DA-I-I) = DA-IS-I,$$

o silogismo en DATISI.

$$[(A \cap B = 0) \cap (C \cap A \neq 0) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)] \rightarrow [(A \cap B = 0) \cap (A \cap C \neq 0) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)]$$

y aquí,

$$s(P_2)(FE-I-O) = FE-IS-O,$$

que es el FERISON.

COROLARIO 11. La aplicación $s(P_2)$ se puede sustituir por una aplicación $p(P_2)$, obteniéndose así otros dos silogismos más débiles.

DEMOSTRACIÓN.

$$[(A \subset B) \cap (C \cap A \neq 0) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)] \rightarrow [(A \subset B) \cap (A \subset C) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)],$$

que produce el cambio de nombre:

$$p(P_2)(DA-I-I) = DA-AP-I,$$

llamado modo DARAPTI.

$$[(A \cap B = 0) \cap (C \cap A \neq 0) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)] \rightarrow [(A \cap B = 0) \cap (A \subset C) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)]$$

para el cual,

$$P(P_2) (FE-I-O) = FE-AP-O$$

que es el modo FELAPTON.

Estos dos silogismos aparecen en la lógica tradicional con la misma categoría que los anteriores aunque, como se ve, están contenidos en ellos.

TEOREMA 13. *La transformación 2 del lema 12 es sólo aplicable a DARII.*

DEMOSTRACIÓN. Ese es en efecto el único modo de la primera figura en el que se puede aplicar s tanto a la premisa menor como a la conclusión. Haciéndolo:

$$\begin{aligned} & [(A \subset B) \cap (C \cap A \neq 0) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)] \xrightarrow{M} [(C \cap A \neq 0) \cap (A \subset B) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)] \\ & \xrightarrow{s(P_2)} [(A \cap C \neq 0) \cap (A \subset B) \Rightarrow (C \cap B \neq 0)] \xrightarrow{s(P_3)} [(A \cap C \neq 0) \cap (A \subset B) \Rightarrow (B \cap C \neq 0)]. \end{aligned}$$

Para el nombre nemotécnico, de acuerdo con el lema 12, se tendrá:

$$[S(P_3) \cdot S(P_2) \cdot M] (DA-I-I) = DIS-M-A-IS$$

al que llamaremos DISMARIS⁶.

Queda por construir el modo en o-a que no puede provenir de la primera figura.

TEOREMA 14. $(A \cap B' \neq 0) \cap (A \subset C) \Rightarrow (C \cap B' \neq 0)$.

DEMOSTRACIÓN. En efecto:

$$A \subset C \Rightarrow A \cap B' \subset C \cap B';$$

como $A \cap B' \neq 0$, si $x \in A \cap B'$, será $x \in C \cap B'$, luego $C \cap B' \neq 0$, c.q.d.

Este modo se llama tradicionalmente BOCARDO.

8. **Apéndice.** Después de redactar los anteriores párrafos ha caído en mis manos el libro de J. A. MOURANT: *Formal Logic*, MacMillan Co., N. York, 1963, que dedica al mismo problema algunas páginas, pero atacándolo por medio de los diagramas y sin buscar preferentemente la conversión de una figura en otra. Y también la obra de H. LEBLANC, *An Introduction to Deductive Logic*, John Wiley & Sons, N. York, 1955, que dedica una mayor atención a la lógica tradicional de lo que habitualmente suele hacerse en los libros de lógica matemática. En él llega a las mismas conclusiones que presento en este trabajo pero, en vez de rehacerlo, prefiero comentarlas aquí brevemente.

En primer lugar, el autor utiliza esquemas cuantificados en vez de los más sencillos que se han empleado aquí. Con éstos surgen todas las deducciones sin más que aplicar un isomorfismo entre el retículo de las proposi-

⁶ Algunos autores le llaman DISAMIS, cambiando la M de lugar, en lo cual no hay inconveniente, puesto que esta aplicación actúa siempre del mismo modo. No obstante, sujetándonos a nuestra nomenclatura, hemos preferido la otra denominación.

ciones y el de partes de un conjunto. El Prof. Leblanc no va deduciendo los silogismos, lo que con la notación que utiliza sería muy complicado, sino que expone simplemente su formulación.

Esta formulación presenta las siguientes diferencias con la nuestra. Dos de los cambios son irrelevantes; en vez de intersección $\cap$ pone producto, señalado por un punto, y en vez de la prima para la proposición complementaria la indica, como se hace frecuentemente, anteponiendo el signo $\sim$. Un tercer cambio es más significativo: el signo $\supset$ de "contener", en vez de la implicación $\Rightarrow$. Se entiende que, si de una proposición se deduce otra, es que la primera es más general y, por tanto, en ese sentido contiene a la segunda. Nosotros en cambio, como hemos visto, decimos que una propiedad implica otra cuando el conjunto de elementos que verifica la primera está contenido ($\subset$) en el de los que cumplen la segunda. Habrá, pues, que tener en cuenta esta distinción al comparar las dos exposiciones. Por eso, el silogismo en Bárbara lo escribe él en la forma

$$[(A \supset B) \cdot (C \supset A)] \supset (C \supset B),$$

precisamente la contraria a la que aquí hemos utilizado.

Además como hemos ya advertido, emplea los cuantificadores, (x) como "para todo x " y $(\exists x)$ por "existe un x ". Entonces, los cuatro tipos de proposiciones, que él llama *esquemas*, se escribirán así:

A-esquema: $(x) [F(x) \supset G(x)]$, que equivale a decir: para todo x , $F(x)$ implica $G(x)$, o brevemente, todo elemento de F es elemento de G ; análogo, pues, a nuestro $F \subset G$.

E-esquema: $(x) [F(x) \supset \sim G(x)]$, o sea, para todo x , $F(x)$ implica no $G(x)$, o ningún elemento de F lo es de G .

I-esquema: $(\exists x) [F(x) \cdot G(x)]$, existe un x que pertenece a F y a G .

O-esquema: $(\exists x) [F(x) \cdot \sim G(x)]$, hay un x de F que no es de G .

La equivalencia con lo que se ha visto aquí es clara. La dificultad de manejo de estas expresiones hace que el mismo autor proponga simplificaciones. Así, Darii, que comienza escribiéndolo

$$((x) [G(x) \supset H(x)] \cdot (\exists x) [F(x) \cdot G(x)]) \supset (\exists x) [F(x) \cdot H(x)],$$

puede luego simplificarse así:

$$[(G \supset H) \cdot (F \cdot G)] \supset (F \cdot H).$$

La ventaja es evidente, aun cuando no se dedique a escribir explícitamente todos los casos, como se ha hecho en la presente nota.

Se definen del mismo modo que aquí las figuras y los términos del silogismo y se citan los siguientes modos: 1.^a figura: Bárbara, Celarent, Darii, Ferio. 2.^a: Cesare, Camestres, Festino, Baroco. 3.^a: Datisi, Feriso, Disamis, Bocardo. 4.^a: Calemes, Fresison, Dimatis. Es decir, las mismas, salvo algún nombre cambiado como los que hemos ido señalando en las notas al pie, que las demostradas aquí en los teoremas. Y cita también luego, como casos más débiles, los mismos que hemos dado nosotros en los corolarios, o sea: 1.^a, $(AA) \supset I$, $(EA) \supset O$; 2.^a, $(AE) \supset O$, $(EA) \supset O$; 3.^a, $(AA) \supset I$, $(EA) \supset O$,

es decir, Darapti y Felapton, y 4.^a, $(AE) \supset 0$, $(EA) \supset 0$, $(AA) \supset I$, Fesapo y Bamalip los dos últimos. Lo curioso es cómo estos cuatro, señalados aquí por su nombre, se han incorporado siempre a los tratados tradicionales y no así los restantes, tan válidos como ellos, aunque no tanto como los citados en los teoremas. Quizá sea más evidente la debilidad de un silogismo si nos contentamos con una conclusión menos fuerte que la que se podría obtener con las mismas premisas, que si exigimos una premisa más fuerte de lo necesario para obtener una cierta conclusión.

Finalmente, una curiosidad para el lector español. En general, los ejemplos con que ilustra el autor la teoría son siempre clásicos, de griegos y romanos o de Napoleón a lo sumo. Sólo hay dos un poco actuales, uno sobre el problema racial de los negros americanos y una proposición que dice: "todos los americanos que son comunistas serán proscritos". Pero junto a éstos, de tipo nacional para el autor, no hay más que un ejemplo actual, extranjero y nuevo. Dice así: "Franco es derribado implica que España llegará a ser un bastión comunista". Mientras que en caso contrario, " $\sim$ (Franco es derribado)", es decir, si no lo es, España será fortaleza fascista.

NOTA

DIMENSIONADO DE PRISMAS OPTICOS

por

J. CASAS y M.^a JOSEFA YZUEL

Cátedra de Optica de la Universidad de Zaragoza

RESUMEN

En este trabajo se obtienen fórmulas exactas y aproximadas para el proyecto, dimensionado y afacetado de prismas ópticos. Dichas fórmulas se aplican a casos particulares fundamentales.

Introducción

En trabajos anteriores (1) y (2) se dan catálogos de primas ópticos que contienen fundamentalmente sus características funcionales.

Por creerlo de interés en esta nota, que puede considerarse como un complemento a los citados trabajos, damos reglas para el dimensionado y afacetado, aplicándolas, a casos particulares que consideramos fundamentales y que engloban todos los demás casos que se pudieran presentar.

A) Normas generales

Los prismas que normalmente se emplean en los sistemas ópticos como vehículo para la inversión o desviación de imágenes se comportan como una lámina plano-paralela que llamaremos *lámina equivalente*, la cual se obtiene por reflexión o simetría del cuerpo del prisma sobre las distintas caras en las que se produce reflexión total.

Cuando el sistema tiene simetría de revolución y el eje es normal a las caras de entrada y salida en el prisma, el problema se reduce siempre a hallar las figuras de intersección de un cono de revolución con una serie de planos, que son los de las superficies de entrada y salida y aquellas otras en las que los haces sufren reflexión total.

Si esto sucede, las intersecciones en las caras de entrada y salida son circunferencias y cualquier otro plano inclinado respecto al eje con ángulo β , figura 1, da una elipse siempre que $\beta > \alpha$. Únicamente interesan los casos en que se cumple esta desigualdad, pues si esto no ocurriese habría rayos que cortarían al plano en puntos impropios, lo que nunca se da en la realidad.

Por sencillas consideraciones geométricas sobre la figura, se deduce que los semiejes a y b de la elipse son

$$a = \frac{AB}{2} = \overline{VQ} \frac{\sin \beta \sin 2\alpha}{\cos 2\alpha - \cos 2\beta} \quad [1]$$

$$b = O_1S = \overline{VQ} \sqrt{2} \frac{\sin \beta \sin \alpha}{[\cos 2\alpha - \cos 2\beta]^{1/2}} \quad [2]$$

Siendo

$$\overline{VQ} = \frac{R}{\operatorname{tg} \alpha} - QO \quad [3]$$

La posición del centro de la elipse, O_1 , la referimos siempre al punto Q que es la intersección del eje con el plano en cuestión, obteniéndose

$$O_1Q = 2 \overline{VQ} \frac{\sin^2 \alpha \cos \beta}{\cos 2\alpha - \cos 2\beta} \quad [4]$$

Para llevar a cabo este estudio haremos una distinción acerca del carácter de los haces de luz que inciden en el prisma:

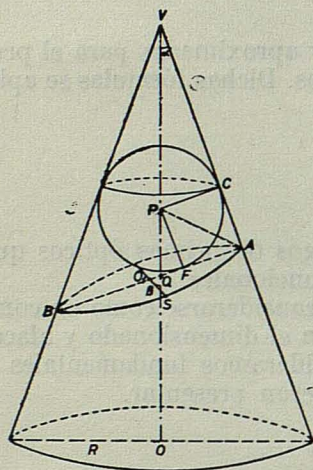


FIG. 1

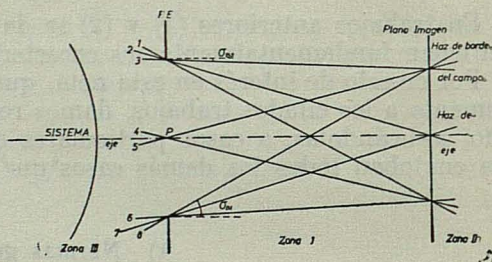


FIG. 2

a) *Luz convergente o divergente.* — Supongamos un sistema del cual emerge un conglomerado de haces como en la fig. 2, donde P. E. es la pupila de entrada en el prisma. En estas condiciones el prisma puede estar situado de tal modo que la lámina equivalente esté en cada una de las zonas I, II y III.

1) *Prisma en la zona I.* — El radio de la circunferencia en la cara de incidencia es (fig. 3)

$$R = R_p + s_p \operatorname{tg} \sigma_{BS} \quad [5]$$

donde R_p es el radio de la pupila de entrada, s_p la distancia de la pupila a la cara de incidencia, que se toma positiva si $\vec{OP}$ tiene el sentido de la luz incidente, y σ_{BS} el ángulo que el rayo del borde superior del haz extremo del campo forma con el eje.

El ángulo de semiapertura del cono en el interior de la lámina será σ'_{BS} tal que

$$\operatorname{sen} \sigma'_{BS} = \frac{1}{n} \operatorname{sen} \sigma_{BS}$$

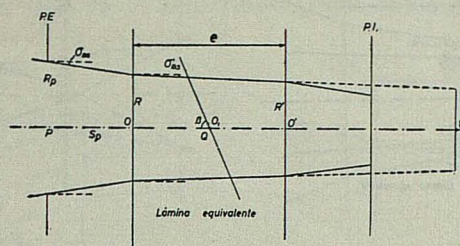


FIG. 3

Para una cara inclinada que forma un ángulo β con el eje, por aplicación de las fórmulas [1], [2], [3] y [4] se tiene para los semiejes de la elipse

$$a_1 = \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - \overline{OQ} \right) \frac{\operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} 2 \sigma'_{SB}}{\cos 2 \sigma'_{SB} - \cos 2 \beta} \quad [7]$$

$$b_1 = \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - \overline{OQ} \right) \sqrt{2} \frac{\operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \sigma'_{BS}}{[\cos 2 \sigma'_{BS} - \cos 2 \beta]^{1/2}} \quad [8]$$

y para la posición del centro

$$\overline{O_1 Q} = 2 \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - \overline{OQ} \right) \frac{\operatorname{sen}^2 \sigma'_{BS} \cos \beta}{\cos 2 \sigma'_{BS} - \cos 2 \beta} \quad [9]$$

El radio de la circunferencia en la cara de emergencia es:

$$R' = R - e \operatorname{tg} \sigma'_{BS} \quad [10]$$

En las cuales n es el índice del prisma, e es el espesor de la lámina equivalente. El ángulo β se toma positivo a partir del eje en sentido horario desde 0° a 180° y σ'_{BS} según normas DIN (en la fig. 2, positivo). $\overline{OQ}$ se determina a partir de la forma y tamaño del prisma y el tamaño de éste a partir de la circunferencia de la intersección en la primera cara cuando σ_{BS} es positivo o de la circunferencia en la última cara cuando σ'_{BS} es negativo. Si $\overline{O_1 Q} > 0$ el centro de la elipse está encima del eje y por debajo en caso contrario.

2) *Prisma en la Zona II.* — En este caso, fig. 4 todas las fórmulas anteriores son válidas sin más que poner σ'_{BI} en lugar de σ'_{BS} y

$$R = -R_p + s_p \operatorname{tg} \sigma_{BI} \quad \text{y} \quad \operatorname{sen} \sigma'_{BI} = \frac{1}{n} \operatorname{sen} \sigma_{BI}$$

donde σ_{BI} es el ángulo con el eje del rayo del borde inferior del haz extremo del campo.

3) *Prisma en la zona III.* — En este caso son válidas todas las fórmulas del caso en que están en la zona I sin más que sustituir en ellas σ_{BS} por σ_{BI} tomando este último ángulo siempre con signo positivo.

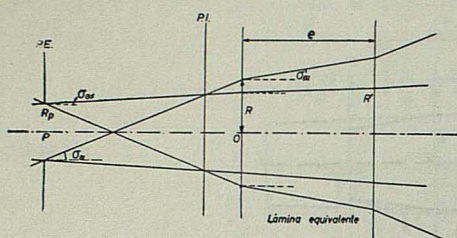


FIG. 4

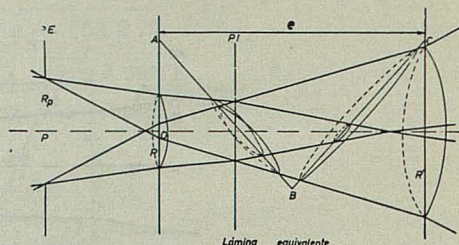


FIG. 5

4) Cuando el plano imagen cae dentro de la lámina equivalente corresponde aplicar para la cara de incidencia las fórmulas del caso 1 y para la de emergencia las del caso 2. En cuanto a las caras intermedias conviene hacer el cálculo correspondiente a los dos casos para tomar siempre el área total, como se indica en la fig. 5.

5) De forma análoga se procede cuando la P. E. está en el interior de la lámina equivalente. Las fórmulas que se aplican son las correspondientes a los casos 1 y 3.

b) *Luz paralela.* — Puede ocurrir que el prisma reciba luz de un objeto en el infinito, bien porque se antepone a un sistema telescópico o fotográfico, o porque va dentro de un vehículo de dos cuerpos de lentes con el objeto en el foco objeto del primer cuerpo.

También en este caso hay un cono de revolución de semiapertura σ_v (ángulo de campo) que encierra a todos los rayos que inciden en el prisma (ver fig. 6).

Distinguiremos:

1) Cuando el eje del sistema es normal a la cara de incidencia, las fórmulas para hallar las dimensiones de las figuras de intersección de los planos con el cono, son las mismas que las deducidas en el caso 1 sin más que sustituir σ_{BS} por σ_v tomando este ángulo con signo negativo en las fórmulas.

2) Cuando el eje del sistema es oblicuo a la cara de incidencia el cono de semiapertura σ_v que antes de atravesar el prisma es de revolución, deja de ser superficie cónica en el interior del prisma ya que aún los rayos que forman con el eje ángulos iguales σ_v presentan incidencias diferentes sobre la lámina. Debido a ello los haces cilíndricos procedentes de distintos puntos del objeto se transforman en haces cilíndricos, pero como las incidencias son diferentes para cada uno, las traslaciones que en la última cara sufren las elipses de intersección de cada cilindro con ella, son diferentes y la envolvente de todas ellas deja de ser una cónica.

Como esta falta de conservación de las incidencias produce grandes disimetrías de unos haces respecto a otros, los prismas que operan en estas condiciones en la práctica lo hacen siempre para incidencias muy pequeñas, en cuyo caso se pueden aplicar criterios de la óptica paraxial.

c) *Aplicación del criterio paraxial.* — Cuando las incidencias sobre la primera cara del prisma son pequeñas o no es necesario afinar demasiado los cálculos se pueden aplicar criterios paraxiales para el dimensionado. Para ello basta determinar las circunferencias de entrada y salida utilizando la *lámina reducida*, que es la que tiene como espesor $\frac{e}{n}$, ver figura 7.

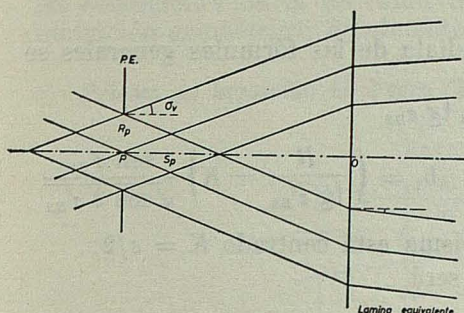


FIG. 6

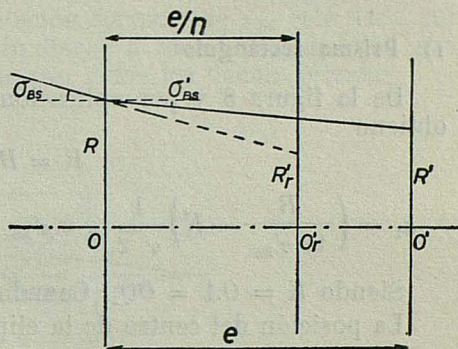


FIG. 7

Aplicando ecuaciones paraxiales supuesto que $\sigma \simeq \sin \sigma$ se demuestra fácilmente que la altura de incidencia de un rayo en la última cara de la lámina R' es igual a la de intersección de la prolongación del rayo incidente sobre la segunda cara de la lámina reducida R'_r . En estas condiciones para hacer el dimensionado de un prisma basta determinar los radios de las circunferencias de entrada y salida R y R' con lo cual queda determinado el cono en el interior de la lámina equivalente y es fácil hallar la intersección con planos oblicuos. Con este criterio

$$R' = R'_r = R - \frac{e}{n} \sigma_{BS}$$

d) *Condiciones impuestas por la reflexión total.* — Teniendo en cuenta que en los prismas, todos los rayos deben incidir sobre las caras en que se produce la reflexión total con ángulo mayor que el límite, a cada caso corresponde un valor máximo de σ'_{BI} (rayos que presentan mayor incidencia) tal que para valores mayores sería necesario espejar las caras para obtener idénticos resultados.

Se deduce fácilmente que esta limitación es

$$\begin{aligned} 90 - \beta - |\sigma'_{BI}| &> \varepsilon_l & \text{si} & \quad 0 < \beta < 90^\circ \\ \beta - 90 - |\sigma'_{BI}| &> \varepsilon_l & \text{si} & \quad 90^\circ < \beta < 180^\circ \end{aligned}$$

donde

$$\varepsilon_l = \arcsen \frac{1}{n}$$

B) APLICACIÓN A CASOS PARTICULARES

En esta aplicación de las fórmulas y criterios generales a algunos tipos de prismas hemos considerado siempre su lámina equivalente situada en la zona I. Para otra posición bastará tener en cuenta las observaciones hechas anteriormente.

1) Prisma rectángulo

De la figura 8 y por aplicación inmediata de las fórmulas generales se obtiene

$$R = R_p + s_p \operatorname{tg} \sigma_{BS}$$

$$a_1 = \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - K \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} 2 \sigma'_{BS} \quad b_1 = \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - K \right) \frac{\operatorname{sen} \sigma'_{BS}}{\sqrt{\cos 2 \sigma'_{BS}}}$$

Siendo $K = OA = OQ_1$. Cuando el prisma está centrado $K = e/2$.

La posición del centro de la elipse O_1 será

$$O_1 Q_1 = \sqrt{2} \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - K \right) \frac{\operatorname{sen}^2 \sigma'_{BS}}{\cos 2 \sigma'_{BS}}$$

En la cara de emergencia el radio del círculo será

$$R' = R - e \operatorname{tg} \sigma'_{BS}$$

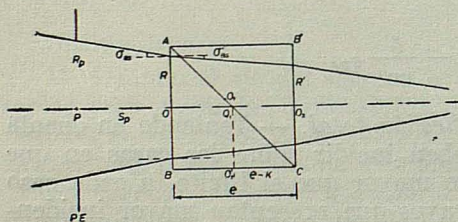


FIG. 8

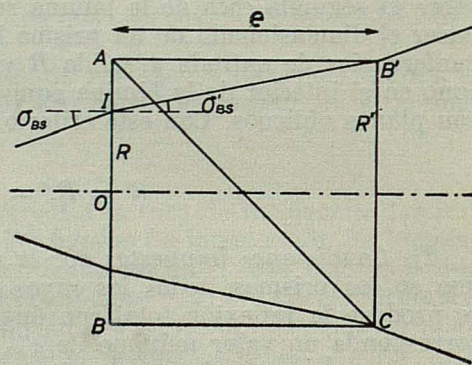


FIG. 8 (a)

Cuando σ_{BS} sea positivo el tamaño mínimo del prisma lo define R , siendo $e = 2R$. En cada caso habrá que dar los márgenes adecuados para montaje.

Si el cono es divergente, $\sigma_{BS} < 0$ el tamaño lo marca el radio del círculo de salida R' siendo $2R' = e$. Para este caso se deduce fácilmente que el tamaño viene dado por

$$e = \frac{R}{\frac{1}{2} + \operatorname{tg} \sigma'_{BS}}$$

de la ecuación anterior se deduce que cuando $-90 < \sigma'_{BS} < -\arctan(1/2)$ el problema no tiene solución física, por no existir prisma isósceles que resuelva el problema. En este caso fig. 8 a el rayo IB' por grande que sea el prisma sale por el lado AB' de la lámina equivalente o lo que es igual que si se refleja en la hipotenusa sale nuevamente por la cara de incidencia. En todo caso algunos de los rayos del haz tienen un σ'_{BS} que supera el valor límite fijado, el prisma los viñetaerá.

Si el prisma no está espejado la limitación correcta de σ'_{BS} está dada por las condiciones de la reflexión total, sin llegar a tener que manejar esta limitación geométrica. Igualmente sucede con todos los demás prismas.

2) Prisma de inversión de Porro (fig. 9)

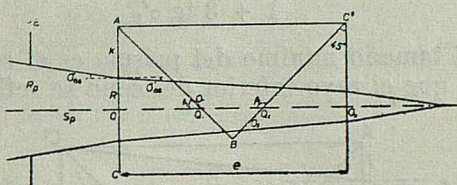


FIG. 9

De aplicar las fórmulas generales a la lámina equivalente resulta

$$R = R_p + s_p \operatorname{tg} \sigma'_{BS}$$

Para la primera elipse, siendo $\beta_1 = 45^\circ$ y $OQ_1 = OA = K$, los semiejes son:

$$a_1 = \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - K \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} 2 \sigma'_{BS} \quad b_1 = \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - K \right) \frac{\operatorname{sen} \sigma'_{BS}}{\sqrt{\cos 2 \sigma'_{BS}}}$$

La posición del centro será:

$$O_1Q_1 = \sqrt{2} \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - K \right) \frac{\operatorname{sen}^2 \sigma'_{BS}}{\cos 2 \sigma'_{BS}}$$

Para la segunda elipse $\beta_2 = 135^\circ$ y $OQ_2 = e - K$ donde e es el espesor de la lámina equivalente o también la longitud de la hipotenusa del prisma utilizado. Aplicando las fórmulas generales quedan para semiejes de la elipse en la segunda cara.

$$a_2 = \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - e + K \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} 2 \sigma'_{BS} \quad b_2 = \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - e + K \right) \frac{\operatorname{sen} \sigma'_{BS}}{\sqrt{\cos 2 \sigma'_{BS}}}$$

La posición del centro será:

$$O_2Q_2 = -\sqrt{2} \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - e + K \right) \frac{\operatorname{sen}^2 \sigma'_{BS}}{\cos 2 \sigma'_{BS}}$$

El radio del círculo en la cara de emergencia es $R' = R - e \operatorname{tg} \sigma'_{BS}$.

Los prismas de Porro de primera especie y los de segunda especie son agrupaciones de los dos tipos anteriores. En estos casos, se aplican reiteradamente las fórmulas correspondientes a los prismas que componen la agrupación, teniendo en cuenta que la pupila de entrada para cada uno de ellos es la pupila de salida de todo el sistema que se le antepone.

El tamaño mínimo del prisma de Porro, cuando el cono es convergente en el sentido de la luz incidente $\sigma_{BS} > 0$ el espesor mínimo de la lámina equivalente es $e = \frac{4R}{1 + \operatorname{tg} \sigma'_{BS}}$. Si el haz es divergente, por un razonamiento análogo al seguido en 1) se obtiene

$$e = \frac{4R}{1 + 3 \operatorname{tg} \sigma'_{BS}}$$

considerando que el tamaño mínimo del prisma es el correspondiente al de la figura 10 caso en que el rayo inferior del cono se refleja en la arista.

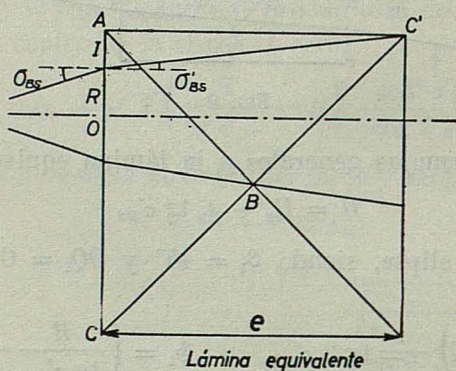


FIG. 10

Existe también un límite para el ángulo σ'_{BS} como, se desprende de la fórmula anterior. Para que el problema tenga solución con un prisma de Porro, ha de ser

$$0 > \sigma'_{BS} \geq -\operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{1}{3} \quad \text{ó} \quad 90^\circ > \sigma'_{BS} > 0$$

Cuando $\sigma'_{BS} < -\operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{1}{3}$ el rayo puede sufrir reflexión en la segunda cara del prisma y en la de entrada, dando imágenes parásitas. El caso puede verse discutido en (3).

Cálculo aplicando criterio paraxial. — Considerando los valores que puede tomar σ'_{BS} para que en todos los rayos se produzca la reflexión total encontramos que aún para índices elevados el ángulo σ'_{BS} de semiapertura del cono se conserva dentro de la zona paraxial

$$\sigma'_{BS} = \operatorname{sen} \sigma'_{BS} = \operatorname{tg} \sigma'_{BS}$$

1) Si consideramos además $2 \sigma'_{BS} = \text{sen } 2 \sigma'_{BS} = \text{tg } 2 \sigma'_{BS}$ las expresiones que nos dan el afacetado de los prismas anteriores se quedan reducidas a las siguientes fórmulas aproximadas:

$$R = R_p + s_p \text{tg } \sigma'_{BS}; \sigma'_{BS} = \frac{1}{n} \sigma_{BS} \quad a_1 = \sqrt{2} (R - K \sigma'_{BS}); b_1 = R - K \sigma'_{BS}$$

$$O_1 Q_1 = \sqrt{2} (R - K \sigma'_{BS}) \sigma'_{BS} \quad R' = R - \frac{e}{n} \sigma'_{BS}$$

este último resultado coincide con el que se obtiene al hallar R' por el apartado c) como era de esperar.

2) Otra aproximación más exacta resulta al hacer:

$$\text{tg } 2 \sigma'_{BS} = \frac{2 \sigma'_{BS}}{1 - \sigma'^2_{BS}} \quad \cos 2 \sigma'_{BS} = 1 - \sigma'^2_{BS}$$

y quedan los datos de la elipse como:

$$a_1 = \frac{\sqrt{2} (R - K \sigma'_{BS})}{1 - \sigma'^2_{BS}} \quad b_1 = \frac{R - K \sigma'_{BS}}{\sqrt{1 - \sigma'^2_{BS}}} \quad O_1 Q_1 = \sqrt{2} \frac{(R - K \sigma'_{BS}) \sigma'_{BS}}{1 - \sigma'^2_{BS}}$$

Aplicando las tres series de soluciones anteriores a un caso concreto: por ej.

$$R = 10 \text{ mm.} \quad K = 12 \text{ mm.} \quad \sigma'_{BS} = 5^\circ$$

las fórmulas exactas nos dan la siguiente elipse:

$$a_1 = 12,7550 \text{ mm.} \quad b_1 = 8,9846 \text{ mm.} \quad O_1 Q_1 = 1,1159 \text{ mm.}$$

Con la primera aproximación obtendríamos:

$$a_1 = 12,6612 \text{ mm.} \quad b_1 = 8,9528 \text{ mm.} \quad O_1 Q_1 = 1,1049 \text{ mm.}$$

Con la segunda aproximación:

$$a_1 = 12,7583 \text{ mm.} \quad b_1 = 8,9870 \text{ mm.} \quad O_1 Q_1 = 1,1134 \text{ mm.}$$

estos resultados nos muestran la validez de estas fórmulas aproximadas.

3) Prisma de Wollaston o de Huet

Este prisma produce una desviación de 90° sobre el rayo incidente. Los ángulos del prisma (ver fig. 11, a) son:

$$\hat{A} = \hat{C} = 67^\circ 30' \quad \hat{B} = 135^\circ \quad \hat{D} = 90^\circ$$

y de la lámina equivalente (fig. 11, b) deducimos:

$$e = 2 BH = AC' = AC \quad \text{llamando } K = OA$$

El radio en la cara de incidencia está dado por la fórmula [5].

Los semiejes y la posición del centro de la elipse formada en la primera cara oblicua vienen dados por [7], [8] y [9] substituyendo:

$$OQ_1 = \frac{K}{\operatorname{tg} 22^\circ 30'} \quad \text{y} \quad \beta = 22^\circ 30'$$

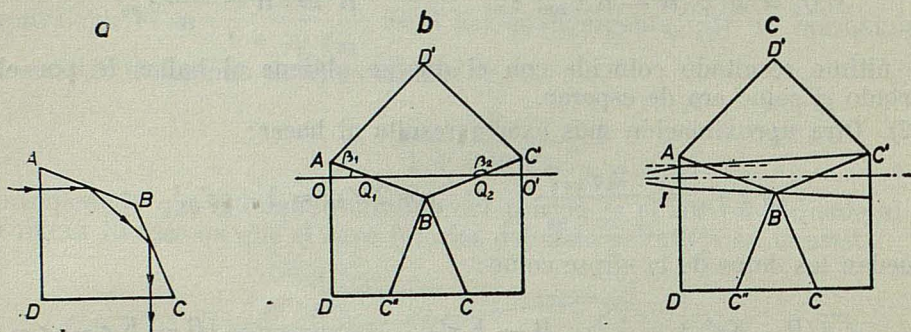


FIG. 11 (a, b, c)

Para la elipse de la segunda cara oblicua basta con substituir en esas mismas fórmulas

$$OQ = OQ_2 = e - OQ_1 = e - \frac{K}{\operatorname{tg} 22^\circ 30'} \quad \text{y} \quad \beta = 157^\circ 30'$$

El radio de la circunferencia en la cara de emergencia está dado por [10].

Para deducir con estas dimensiones de afacetato el tamaño mínimo del prisma, por consideraciones análogas a los casos anteriores deducimos que si $\sigma_{BS} > 0$, el tamaño viene determinado por el radio en la primera cara;

$$\text{siendo } e = 4R \frac{1}{\operatorname{tg} 22^\circ 30' + \operatorname{tg} \sigma'_{BS}}.$$

Cuando $\sigma_{BS} < 0$ (ver fig. 11, c) el cono es divergente y tomando como espesor mínimo el correspondiente a que el rayo extremo inferior se refleje en B, como $AB = BC$ deducimos fácilmente:

$$e = \frac{4R}{\operatorname{tg} 22^\circ 30' + 3 \operatorname{tg} \sigma'_{BS}}$$

de esta fórmula se deduce que para $-90 < \sigma'_{BS} \leq -\operatorname{arco} \operatorname{tg} \left(\frac{\operatorname{tg} 22^\circ 30'}{3} \right)$ el problema no tiene solución física pues por grande que fuese el prisma habría rayos que reflejándose en AB saldrían por DC directamente y otros que se reflejarían sobre BC saliendo ya después por DC

4) Pentaprisma de Goulier-Prande o escuadra óptica

Es un prisma tal que produce sobre el rayo incidente una desviación de 90° , siendo sus ángulos (ver fig. 12, a).

$$\hat{A} = \hat{C} = \hat{D} = \hat{E} = 112^\circ 30' \quad \hat{B} = 90^\circ$$

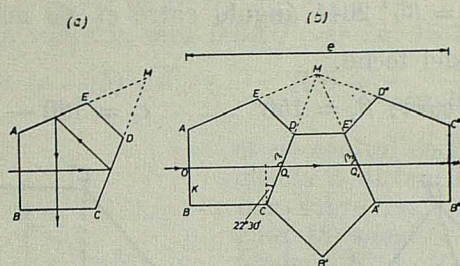


FIG. 12 (a, b)

De la fig. 12, b siendo $AB = BC$ se deduce fácilmente:

$$e = AB + BC + CA = (2 + \sqrt{2})AB$$

Los radios de las circunferencias en la cara de incidencia y en la de emergencia vendrán dados por [5] y [10] respectivamente.

La elipse en la cara DC viene dada por [7], [8] y [9] sustituyendo:

$$OQ_1 = BC + K \operatorname{tg} 22^\circ 30' \text{ siendo } K = OB \text{ y } \beta = 112^\circ 30'$$

La segunda elipse resulta de sustituir en las mismas fórmulas

$$OQ = OQ_2 = e - BC - K \operatorname{tg} 22^\circ 30' \quad \beta = 67^\circ 30'$$

Para deducir el tamaño mínimo bastará hacer las mismas consideraciones que en los casos anteriores, deduciendo que si $\sigma_{BS} > 0$

$$AB = 2R \quad e = (2 + \sqrt{2})2R$$

pero si

$$+ \quad \sigma_{BS} < 0 \quad 2R' = AB \quad e = \frac{R}{\frac{1}{4 + 2\sqrt{2}} + \operatorname{tg} \sigma'_{BS}}$$

5) Prisma con techo, de Amici

El estudio de los prismas con techo, en nada difiere de los estudiados hasta aquí. El ángulo que forma cada cara del techo con el eje del sistema lo determinamos resolviendo el triángulo esférico constituido por dicha cara, la arista del techo, el eje del sistema y el plano que conteniendo a este eje, es normal al plano de la cara considerada.

El primer prisma con techo, que estudiamos es el prisma de Amici.

Consideramos primero el caso general del prisma de Amici colocado de tal manera que el rayo correspondiente al eje incide sobre una de las caras del techo en Q_1 para reflejarse y llegar a la otra en Q_2 (ver fig. 13).

Por consideraciones trigonométricas hemos deducido los valores siguientes:

$\beta_1 = 30^\circ$ ángulo que forma el eje óptico con la primera cara del techo.

$c_1 = \arctg \frac{\sqrt{2}}{2} = 35^\circ 26'44''$ ángulo entre el eje mayor de la primera elipse con la arista del techo.

Para la segunda cara: $\beta_2 = 150^\circ$

$c_2 = 180 - c_1 = 144^\circ, 7356''$

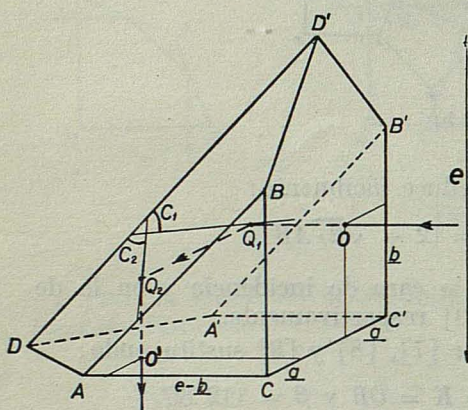


FIG. 13

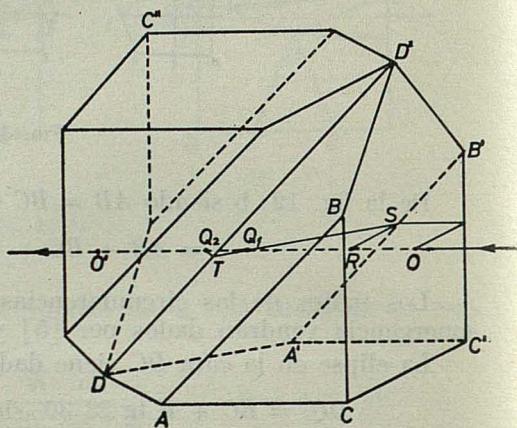


FIG. 14

En cuanto a las distancias al punto O intersección del eje con la cara de incidencia, de los puntos Q_1 y Q_2 deducimos de la fig. 14 que

$$\widehat{SQ_1R} = \arctg \frac{\sqrt{2}}{2} = 35^\circ, 26'$$

$$OQ_1 = CB - b + a \cotg 35^\circ 26'$$

$$OQ_2 = CB - b + 2 AD \cos 35,26^\circ - a \cotg 35,26^\circ$$

donde a y b son las coordenadas de O tomando como ejes de referencia a las aristas horizontal y vertical de la cara de incidencia.

Sobre la cara de incidencia el radio de la circunferencia es

$$R = R_p + s_p \operatorname{tg} \sigma_{BS}$$

Para hallar las dimensiones de la elipse en la primera cara del techo sustituimos en [7], [8] y [9] $OQ = OQ_1$ y $\beta = 30^\circ$

El centro O_1 está en la recta que marca el eje "a" contado a partir de Q_1 alejándose de la arista del techo cuando $O_1Q_1 > 0$.

La posición de Q_1 sobre la cara A', B', D', D viene dada (ver fig. 15 a) por

$$Q_1 P = b \sqrt{2} \quad PA' = \frac{a}{\sin 35^\circ, 26}$$

Para la elipse formada en la segunda cara del techo las dimensiones se deducen sustituyendo en [7], [8] y [9] $OQ = OQ_2$ y $\beta = 150^\circ$ tomando el mismo criterio para el signo de $O_2 Q_2$.

La posición de Q_2 sobre la cara $D'BAD$ (ver fig. 15 b) está dada por

$$Q_2 R = (e - b) \sqrt{2} \quad RB = \frac{a}{\sin 35^\circ, 26}$$

el eje central corta a la cara de emergencia a distancia a y $e - b$ tomadas sobre las aristas de C (ver figura 13) siendo el radio de la circunferencia $R' = R - e \operatorname{tg} \sigma'_{BS}$.

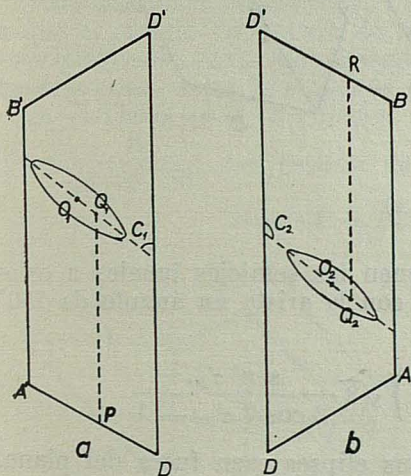


FIG. 15 (a, b)

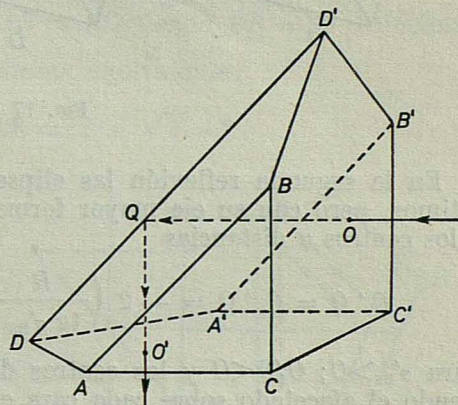


FIG. 16

Ahora bien, los prismas de techo se disponen usualmente de tal manera que el cono incide sobre el techo con su eje central cortando a la arista de éste. Fig. 16.

Siendo entonces $a = \frac{CC'}{2}$ $Q_1 \equiv Q_2 \equiv Q$ y $OD' = K$. El punto Q está situado a distancia $QD' = \sqrt{2} K$ del vértice D' .

Para la primera incidencia sobre las caras del techo da en ambas caras, elipses de semiejes iguales:

$$a_1 = \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - K \right) \frac{\sin 2 \sigma'_{BS}}{2 \cos 2 \sigma'_{BS} - 1}$$

$$b_1 = \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - K \right) \frac{\sin \sigma'_{BS}}{\sqrt{2} \cos 2 \sigma'_{BS} - 1}$$

Las distancias de Q a los centros son (ver fig. 17 a).

$$O_1' Q = O_1'' Q = 2 \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - K \right) \sqrt{3} \frac{\operatorname{sen}^2 \sigma'_{BS}}{2 \cos 2 \sigma'_{BS} - 1}$$

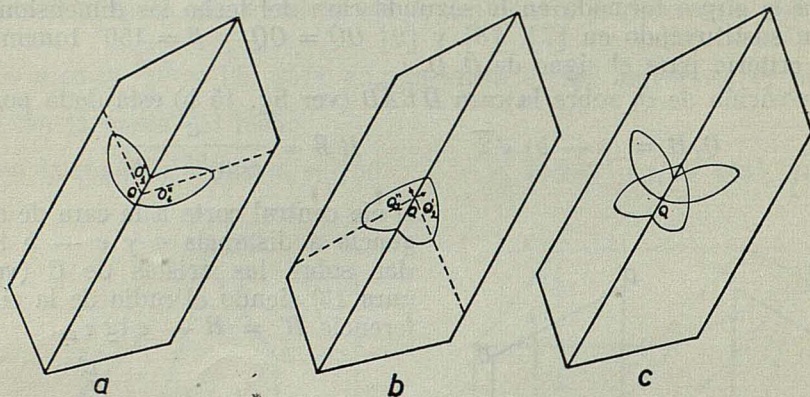


FIG. 17 (a, b, c)

En la segunda reflexión las elipses tienen los semiejes iguales a estos últimos, pero con su eje mayor formando con la arista un ángulo de 150° y los centros a distancias

$$O_2' Q = O_2'' Q = -2 \left(\frac{R}{\operatorname{tg} \sigma'_{BS}} - K \right) \sqrt{3} \frac{\operatorname{sen}^2 \sigma'_{BS}}{2 \cos 2 \sigma'_{BS} - 1}$$

para $\sigma'_{BS} > 0$; $O_2' Q < 0$ y los centros de estas elipses caen fuera del plano, siendo el afacetado sobre cada cara el indicado en la figura 17 b. En conjunto con las dos reflexiones nos queda sobre el techo el afacetado indicado en la fig. 17 c.

En la cara de emergencia $R' = R - e \operatorname{tg} \sigma'_{BS}$ y su centro está a distancia $e - K$ de D .

En cuanto al tamaño mínimo de este prisma las consideraciones son análogas a las hechas para el caso del prisma en ángulo recto, obteniendo los mismos resultados.

6) Prisma de Daubresse

Constituido por un prisma en ángulo recto y un pentaprisma de Goulier, con techo de 90° en una de sus caras, su estudio queda reducido al ya efectuado para esos dos tipos verificando las modificaciones convenientes debidas al techo.

Estudiamos únicamente el caso más práctico que es cuando el eje del sistema corta al techo en su arista; en caso contrario bastaría con hacer

unas pequeñas modificaciones análogas a las efectuadas en el prisma de Amici.

Formada la lámina equivalente hemos deducido por resolución de los triángulos esféricos convenientes:

$$\beta_1 = \text{arc sen } 0,6532814 = 40,7894^\circ$$

$$c_1 = \text{arc tag } 1,7071071 = 59,6388^\circ$$

donde β_1 es el ángulo que forman las caras del techo con el eje central en la primera incidencia y c_1 el ángulo que los ejes mayores de las elipses forman con la arista.

Para la segunda reflexión los ángulos son

$$\beta_2 = 180 - \beta_1$$

$$c_2 = 180 - c_1$$

Para hallar las dimensiones de las figuras en las caras, tenemos en cuenta que el círculo en la cara de incidencia del pentaprisma coincide con el correspondiente en la de emergencia del prisma en ángulo recto. De aquí tenemos como datos la situación de O y el valor de R (ver fig. 18).

Si el techo es de tal forma que $AB = BC$ siendo $OB = K$ deducimos,

$$CQ_1 = \frac{K}{\cos 22^\circ 30'}$$

$$e = AB + BC + CA = (2 + \sqrt{2}) AB$$

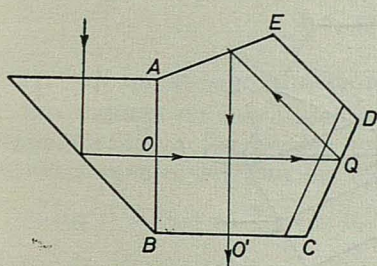


FIG. 18

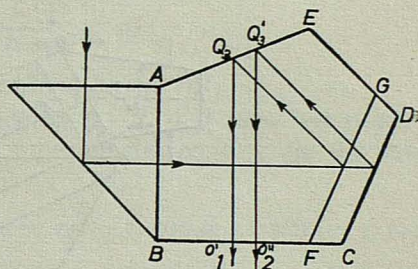


FIG. 19

En la primera reflexión en el techo obtenemos elipses cuyos semiejes y centro vienen dados por las fórmulas [7], [8] y [9] al sustituir

$$OQ = OQ_1 = BC + K \text{ tg } 22^\circ 30'$$

$$\beta_1 = 40,79^\circ$$

En la segunda reflexión en el techo las elipses tienen los semiejes idénticos a los anteriores y la posición del centro con diferente signo ya que es $OQ = OQ_2 = OQ_1$ $\beta_2 = 180 - \beta_1$ tomando como criterio para los signos el ya utilizado en el prisma de Amici quedan unas curvas análogas a la fig. 17.

Las dimensiones de las figuras correspondientes a las demás caras están ya resueltas en el pentaprisma de Goulier.

El tamaño mínimo del prisma está también hallado para dicho pentaprisma, valiendo los mismos resultados para este caso.

Cuando el techo está superpuesto, es decir $AB = BF < BC$ todos los parámetros sufren unas pequeñas modificaciones:

El eje central en la cara de emergencia está trasladado un valor $O'O''$ (ver fig. 19) tal que $O'O'' = FC \frac{\sqrt{2}}{2}$, y el punto Q_3 pasa a la posición Q'_3 siendo $Q_3Q'_3 = 2 FC \cos 67^\circ 30'$; quedando entonces modificados los siguientes valores

$$OQ_1 = BC + K \operatorname{tg} 22^\circ 30' \quad e = BC + FA + AB + CF \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$OQ_3 = e - AB - \left(K + FC \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \operatorname{tg} 22^\circ 30'$$

Estos valores sustituidos en las fórmulas citadas anteriormente son los que dan los resultados correctos para esta estructura del prisma de Daubresse.

5) Prisma de Dove o de Wollaston

Para este prisma que consideraremos como prototipo de los de incidencia oblicua y en las condiciones de la fig. 20, obtenemos, para los ejes de la

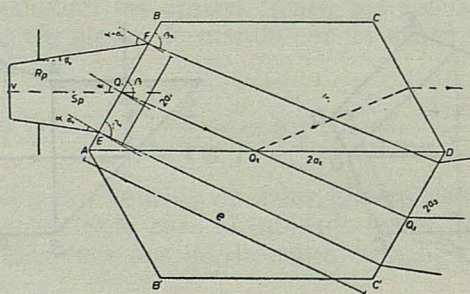


FIG. 20

elipse de intersección del cono de semiapertura σ_V y vértice V con la primera cara

$$2 a_1 = 2 \overline{VQ} \frac{\cos \alpha \operatorname{sen} 2 \sigma_V}{\cos 2 \sigma_V + \cos 2 \alpha} \quad 2 b_1 = 2 \overline{VQ} \frac{\cos \alpha \operatorname{sen} \sigma_V}{\sqrt{\cos 2 \sigma_V + \cos 2 \alpha}}$$

en que

$$VQ = R_p \cotg \sigma_V - s_p$$

El punto O centro de la elipse, se sitúa de tal modo que

$$OQ = 2 \overline{VQ} \frac{\operatorname{sen}^2 \sigma_V \operatorname{sen} \alpha}{\cos 2 \sigma_V + \cos 2 \alpha}$$

Para la cara intermedia en la lámina equivalente la dimensión de la intersección en plano meridiano es:

$$2 a_2 = 2 a_1 \operatorname{cosec} \alpha - \frac{(EA + 2 a_1) \cotg \alpha \operatorname{sen} \beta_2}{\cos (\alpha + \beta_2)} + \\ + \frac{EA \cotg \alpha \operatorname{sen} \beta_1}{\cos (\alpha + \beta_1)}$$

La distancia EA representa la distancia entre el punto de incidencia del rayo inferior de borde a la base. Cuando EA vale cero (prisma de longitud mínima) se cumple

$$2 a_2 = 2 a_1 \operatorname{cosec} \alpha - \frac{2 a_1 \cotg \alpha \operatorname{sen} \beta_2}{\cos (\alpha + \beta_2)}$$

Para las dimensiones en la cara de salida en la lámina equivalente se obtiene para la máxima longitud en plano meridiano de la figura de salida

$$2 a_3 = 2 a_1 + e (\cotg \beta_2 - \cotg \beta_1)$$

que para ángulos de campo pequeños, lo cual es el caso en las condiciones ordinarias de trabajo de estos prismas, queda reducida a:

$$2 a_3 = 2 a_1 + \frac{2 \cos \alpha}{n \operatorname{sen}^3 \beta} \sigma_r$$

válida con buena aproximación para campos hasta 10° .

Los valores de los ángulos de refracción β_1 , β_2 y β para los rayos correspondientes a los bordes inferior y superior del cono y eje del mismo respectivamente, los dan las expresiones:

$$n \cos \beta = \operatorname{sen} \alpha; \quad n \cos \beta_1 = \operatorname{sen} (\alpha - \sigma_r); \quad n \cos \beta_2 = \operatorname{sen} (\alpha + \sigma_r)$$

La dimensión transversal máxima b_3 en la cara de salida es del mismo orden que a_3 , aunque siempre ligeramente inferior a ella.

Para este tipo de prismas, en que la cara de salida es generalmente un cuadrado, debe tomarse para el lado la dimensión $2 a_3$, con el margen recomendable para el montaje.

Agradecemos al Dr. J. M. Savirón su valiosa ayuda en la discusión de este trabajo y al P. I. O. su ayuda económica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. EGÜES y P. JIMÉNEZ-LANDI: An. Real Soc. Fis. y Quím. 381, 142 (1943).
- [2] A. FIORENTINI: Atti Fond. G. Ronchi. 3, 181 (1959).
- [3] JACOBS, D. H.: *Fundamentals of Optical Engineering*. McGraw-Hill (1943), pág. 210.

RESERVAS DE NUESTRO PLANETA EN MATERIAS PRIMAS Y ENERGIA

DISCURSO DE INGRESO EN LA ACADEMIA

leído por el Académico electo

ILMO. SR. D. CELSO GUTIÉRREZ LOSA

en el acto solemne de su recepción
celebrado el día 2 de febrero de 1964

Excelentísimos e Ilustrísimos Señores,

Señores Académicos,

Señoras y Señores:

Bien quisiera que mis primeras palabras pudieran reflejar fielmente mi profundo y cordial agradecimiento a todos los miembros de esta ilustre Corporación, que, con generosidad y atención indudables, me han invitado a formar parte de ella, y asimismo el reconocimiento del gran honor —y responsabilidad— que tal ingreso como miembro ordinario supone. En sus primeros artículos, el Reglamento regulador del funcionamiento y actividades de esta Academia de Ciencias establece en forma perentoria los fines generales para los que ha sido creada, a saber: el cultivo, progreso y propagación de las Ciencias y sus aplicaciones. No es hipótesis poco aventurada suponer que yo pueda ser un elemento eficaz en el logro de objetivos tan elevados pero lo que sí puedo ya asegurar es que, en la medida de mis muy limitadas posibilidades, colaboraré con todo entusiasmo y el mejor espíritu en esta noble tarea que tanto dignifica al que la realiza y que, además, representa un medio excelente de contribuir al progreso científico y cultural de nuestra España.

Si me siento abrumado por el hecho de contraer tal responsabilidad, no lo estoy menos cuando pienso que aquí vengo a ocupar la vacante de una de las personalidades más destacadas y uno de los químicos españoles más eminentes que han pasado por este lugar. Me refiero a Don Paulino Savirón y Caravantes, miembro fundador de la Academia y científico cuyo nombre está íntimamente ligado al prestigio no sólo de aquélla, sino también de nuestra Facultad de Ciencias y de la propia Universidad zaragozana.

Venido a Zaragoza en época relativamente reciente, no me ha sido dada la posibilidad de conocer personalmente a D. Paulino Savirón, pero, aparte de que por su obra había adquirido general fama, sí he podido reconocer aquí la estela y el recuerdo, todavía inmarchitos, de una figura señera que

ha destacado por su extraordinaria preparación y capacidad de trabajo, por sus dotes de observador perspicaz y atinado, por su gran contribución al desarrollo de la industria química española y por sus condiciones humanas, que le granjearon la admiración, el respeto y el afecto de cuantos le conocieron, que son muchos de los que ahora me escuchan.

En el curso de su dilatada vida académica, desde que, por oposición, obtenía en 1895 la Cátedra de Química Inorgánica de esta Facultad hasta su jubilación en 1935, D. Paulino Savirón ocupó sucesivamente todos los cargos en la Universidad zaragozana: fue Decano desde 1903 hasta 1918, Vice-Rector hasta 1932 y, finalmente, Rector hasta la fecha de su jubilación; y desde todos esos cargos fue un excelente propulsor de las tareas docentes, creando la Biblioteca de la Facultad de Ciencias y organizando y dirigiendo la revista "Anales de la Facultad de Ciencias de Zaragoza".

En el campo de la industria tuvo el Dr. Savirón una intervención tan destacada que, ya directamente ya a través de sus discípulos, la industria del cemento en España ha experimentado un gran avance bajo su dirección, tanto por el número de plantas erigidas y dirigidas, como por las investigaciones realizadas y las publicaciones con ellas relacionadas.

El reconocimiento expreso y general de sus dotes, méritos y obra lo reflejan los numerosos títulos y condecoraciones con que se le distinguió (entre ellos, el primer título de Doctor en Química Industrial otorgado en España), así como el hecho de haber sido miembro de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid y de la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona. Además, fue miembro fundador de nuestra Academia y en la última etapa de su vida ostentó la presidencia de la misma, desde cuyo puesto realizó tan magnífica labor que, como dice el Prof. Martín Sauras en su nota necrológica dedicada a D. Paulino, la hizo resurgir y llevar a su florecimiento posterior. Por eso, creo interpretar el sentir de todos al aprovechar esta ocasión para dedicar un efusivo recuerdo al maestro, cuyas huellas aun perduran y perdurarán por mucho tiempo.

Y pasemos ahora a desarrollar el tema elegido para corresponder a la obligación reglamentaria que atañe a todo recipiendario. El deseo deliberado de que el tema a tal fin escogido, exento de formulismos matemáticos y de conceptos más o menos abstrusos, pudiera ser de interés general y, al propio tiempo, la actualísima importancia del problema referente a las reservas en materias primas y energía del planeta en que vivimos, creo son razones suficientes para justificar el título elegido para nuestra consideración.

I

No es nuestro propósito enfocar el tema elegido para la presente disertación desde un punto de vista meramente económico o geopolítico, ya que —entre otras razones— ello conduciría a una exposición cargada en datos numéricos y estadísticos que, con su monotonía inevitable, acabarían cansando, casi con seguridad, la atención de todos Vds. Además, un tal tratamiento dejaría sin considerar algunos aspectos esenciales, que justamente son los que han de constituir el tema fundamental. El problema de las reservas en materias primas y energía de nuestro planeta, que sólo hace unas cuantas décadas apenas preocupaba a la Humanidad, va adquiriendo con el tiempo una importancia creciente y —casi puede decirse— alarmante. Las estadísticas nos recuerdan a cada momento que la población mundial aumenta sin cesar y que, al ritmo actual de crecimiento, se duplicará antes de que transcurra medio siglo. Hoy por hoy, es todavía posible contrarrestar el crecimiento demográfico con un aumento paralelo —cada año superado— en la producción tanto de materias primas como de energía y, sobre todo, de alimentos, merced a una aplicación sistemática y ventajosa de aquellas técnicas o conocimientos que el científico, con admirable constancia, logra por el camino difícil y silencioso de la investigación. Pero, en un porvenir más o menos próximo, el problema llegará a ser angustioso, y, aun contando con las inevitables modificaciones en las necesidades y naturaleza de la futura civilización, cabe plantear, con todo fundamento, la pregunta, ¿hasta qué punto puede crecer impunemente la población y cuáles son las reservas totales que, a modo de un capital limitado, puede la tierra ofrecer al hombre?

Como queda dicho, nuestra intención es desprendernos de todo matiz puramente económico o político y considerar la cuestión desde un punto de vista científico, único, por otra parte, que nos estaría permitido. Antes, sin embargo, de entrar en materia, quizá fuera conveniente consignar, en pocas palabras, a la luz de los conocimientos actuales, cuál ha sido, desde el comienzo de la Creación hasta nuestros días, la historia probable de los elementos químicos.

La creencia primitiva de que, en el Universo, existen los mismos átomos que en el origen de los tiempos, tuvo que ser totalmente revisada como consecuencia del descubrimiento de nuevos hechos y de la aparición de nue-

vas teorías. Además, siempre había permanecido inexplicado el que determinados elementos, tales como el radio o el platino, fueran tan escasos, mientras otros, como aluminio y hierro, se hallasen tan abundantemente extendidos en la corteza terrestre. Gracias a la técnica espectroscópica, es posible establecer hoy las conclusiones con una mayor generalidad de lo que pudiera consentir nuestra observación más o menos inmediata. Es bien sabido que cuando un elemento es convenientemente excitado (por elevación de temperatura, por choque electrónico o por una luz de energía suficiente), emite, no una gama continua de frecuencias, sino unas cuantas líneas bien definidas características del átomo emisor y que sirven para identificarlo aun en mínimas cantidades. Más aun, a partir del estudio fotométrico de la intensidad de las líneas espectrales, pueden extraerse conclusiones no sólo cualitativas, sino también cuantitativas acerca del elemento en cuestión, lo que hace del análisis espectral uno de los métodos analíticos más potentes de que se dispone en la actualidad. Pues bien, estudiando los espectros del Sol y demás estrellas, los astrofísicos observaron que muchos elementos eran escasos no sólo en la tierra, sino en todo el Universo. La cuestión de la abundancia de los elementos, que últimamente ha sido —y sigue siendo— objeto de numerosas investigaciones, está íntimamente relacionada a su origen e historia ulterior; ello indica ya, en forma implícita, que la abundancia de un determinado elemento no ha de obedecer a factores más o menos casuales o arbitrarios, sino que, al venir impuesta por las circunstancias que rodearon su nacimiento, ha de encajar en un esquema general de regularidad en cierto modo previsible. Sabido es que el átomo está formado por un núcleo central positivo, donde se concentra casi toda su masa, en torno del cual se mueven electrones negativos en número normalmente igual al de cargas positivas nucleares, o protones. Y así como la configuración electrónica determina el comportamiento químico de un átomo, es la carga nuclear la que fija la naturaleza de un elemento. Cuando se comparan entre sí las abundancias de los distintos elementos, se observa que son precisamente los *núclidos*¹ de carga nuclear (o número atómico) par los más comunes, mientras que, de ordinario, los elementos raros están integrados por átomos *impares*, sugiriendo que estos últimos son menos estables que aquéllos y que, por tanto, han debido sucumbir en su mayor parte (si es que han llegado a formarse en gran cantidad) en las condiciones de extremo rigor que debieron prevalecer en la fase inicial de la vida del Universo. Otra regularidad observada es que, en general, un elemento es tanto más escaso cuanto mayor es su número atómico, esto es, cuanto más pesado es, hallándose la abundancia en una relación de proporcionalidad inversa con la séptima u octava potencia de la carga nuclear; así, por ejemplo, la abundancia cósmica del hidrógeno, el elemento más ligero, es alrededor del billón de veces superior a la del uranio, el elemento natural más pesado.

Con arreglo a una teoría muy verosímil, se supone que el Sol se hallaba en el centro de una nube de gas que se extendía aproximadamente hasta los límites actuales del sistema solar y cuya masa era tan sólo una décima parte de la del astro central. Por virtud de súbitas turbulencias y remoli-

¹ Se asigna el nombre de núclidos a los distintos isótopos de un elemento.

nos en el seno de aquélla, se han producido condensaciones que condujeron a la formación de lo que se llamaron *protoplanetas*, con una masa muy superior a la de nuestros planetas y una composición idéntica a la de la materia cósmica. Posteriormente, se inicia el período de contracción del Sol hasta que éste alcanza el calentamiento termonuclear; entonces se produce una intensa evaporación de la materia protoplanetaria, como consecuencia de la cual su tamaño se reduce al de los planetas actuales. El tamaño de los astros secundarios es ya insuficiente para que en ellos puedan mantenerse las condiciones que requieren las reacciones termonucleares y, por tanto, comienzan a enfriarse. En tal momento cesa el proceso de fabricación de nuevos átomos y se inicia el de su sedimentación con arreglo al orden de las respectivas densidades, bien al estado libre o en el de la combinación más estable bajo las condiciones reinantes; los más pesados se concentran en el interior del astro, mientras los ligeros tienden a situarse en la zona periférica. Aunque las ideas acerca de la estructura y composición de nuestro planeta en aquellas regiones que no pueden ser objeto de observación directa, son altamente especulativas, el estudio combinado de la materia cósmica llegada a la tierra en forma de meteoritos, así como de los fenómenos sísmicos inducen a concluir que el centro de aquélla, hasta una profundidad de unos 2.800 Km., está formado por un núcleo metálico (siderosfera) integrado principalmente por hierro y níquel, rodeado de una capa, con espesor aproximado de 1.600 Km., constituida por sulfuros y óxidos de metales pesados (calcosfera). A continuación, se ha separado una capa más ligera de silicatos aluminicos y magnésicos (litosfera), sobre la cual flota otra de granito que no llega a cubrir toda la superficie de la tierra.

En el curso de la solidificación del magma fundido, la temperatura es aun tan elevada que la fuerza gravitatoria es incapaz de retener los productos gaseosos ligeros y, por consiguiente, la tierra carece todavía de atmósfera; los silicatos fundidos fijan grandes cantidades de agua, que al ser devuelta durante el enfriamiento, queda retenida en la materia semisólida, engendrando así presiones gigantescas que, desde entonces, habrían de transformar la superficie de nuestro planeta en lugar de intensa actividad volcánica. El vapor de agua restituído —junto con otros vapores ácidos— forma en torno de la tierra una densa capa cuya condensación posterior debió ser el origen de los océanos.

No puede ocultarse que —como queda dicho— tales ideas son harto especulativas, pero lo cierto es que, aun hoy, la actividad volcánica se sigue manifestando en muy diversas formas, si bien en escala incomparablemente menor; además de los volcanes, existen las solfataras, fumarolas, geiseres, etcétera, que constituyen los últimos vestigios de la pasada inquietud geológica de la tierra. Los vapores expulsados y las aguas que afloran a la superficie contienen grandes cantidades de productos generalmente ácidos, capaces de modificar de modo profundo la configuración química de la corteza terrestre. Así, los ácidos fluorhídrico y clorhídrico expulsados en algunas fumarolas, pueden formar, en presencia de los silicatos, combinaciones metálicas volátiles, que, al reaccionar con el agua, depositan el metal al estado de óxido. De hecho, ciertos yacimientos o depósitos locales de algunos metales, como boro (depósitos de bórax), litio, rubidio, cesio, bario y aun hierro, se cree han tenido dicho origen.

Veamos ahora cómo podremos imaginarnos la separación que ha tenido lugar en la fase gaseosa, hasta llegar a una atmósfera con la composición actual, casi idéntica en todos los puntos de la tierra. Hemos consignado antes que, con gran probabilidad y a consecuencia de las temperaturas elevadísimas, la tierra debía hallarse inicialmente desprovista de todo entorno gaseoso que, más o menos, pudiera recordar a nuestra atmósfera actual. La mayor parte de los gases, no pudiendo ser retenidos por el campo gravitatorio, han escapado al espacio, pero cierto número de ellos (como el caso ya citado del vapor de agua) han tenido, además, otro destino. Así, aunque el nitrógeno —gas de extraordinaria inercia química— excitado térmicamente se vuelve reactivo y susceptible de combinarse con diversos metales para formar nitruros, una cantidad considerable del mismo ha quedado retenida en el magma fundido. Lo mismo debió suceder con el anhídrido carbónico, y la restitución posterior de tales gases ha dado lugar a una atmósfera que, por entonces, estaría integrada principalmente por nitrógeno, vapor de agua y gas carbónico. Una vez engendradas las inmensas masas oceánicas, cuyas aguas eran sobremedida ricas en productos ácidos, comienzan a actuar sobre las rocas por ellas bañadas, extrayendo, en primer término, sodio y otros metales alcalinos y alcalino-térreos, y formando así la sal marina. Por su parte, el anhídrido carbónico reacciona con la cal y la magnesia para dar lugar a bicarbonatos solubles, con lo que unos cuantos elementos químicos fueron extraídos de las rocas y concentrados —en grandes cantidades— en las aguas del mar. Alcanzado el límite de solubilidad, las sales disueltas comienzan a precipitar sucesivamente empezando por el bicarbonato ferroso, quien, al depositarse, forma extensas áreas de hierro sedimentario. El hecho mismo de que, en tales depósitos, el hierro aparezca siempre en su grado inferior de oxidación, demuestra que la atmósfera se hallaba entonces casi desprovista de oxígeno, el cual debió desaparecer en el proceso de oxidación de los metales, en especial, del propio hierro.

En una etapa ulterior, aparece la vida sobre la tierra. El elevado contenido de carbónico en la atmósfera y las condiciones óptimas de temperatura, debieron favorecer el desarrollo de una vegetación exuberante que, produciendo oxígeno en gran escala, ha sido el punto de partida de una serie de procesos que modificaron profundamente la configuración externa de nuestro planeta. Las aguas de los océanos, cargadas de anhídrido carbónico, actúan como reguladores del contenido de éste en el aire, devolviendo a la atmósfera aquel que las plantas consumen por virtud de la función clorofiliana y como consecuencia de la cual se libera oxígeno. Cuando la cantidad de carbónico en disolución es insuficiente para atender a los requerimientos de la vida vegetal, los bicarbonatos solubles (principalmente de calcio y magnesio) ceden una parte de su contenido en aquél y precipitan, al mismo tiempo, en forma de carbonatos, originando así enormes depósitos sedimentarios, de los que los Alpes Dolomíticos constituyen un ejemplo bien conocido.

Es interesante observar que la pérdida de calcio o en el mar, ha tenido un efecto profundo en el curso de la evolución. Todos los animales marinos precarboníferos estaban reciamente protegidos por una coraza calcárea,

pero, con el tiempo, ésta fue desapareciendo en forma gradual al disminuir la proporción de sales cálcicas disueltas en los océanos.

Las regularidades citadas acerca de la distribución de los elementos químicos en las regiones de la superficie terrestre accesibles a nuestra observación, no son, sin embargo, fáciles de reconocer. Las separaciones más interesantes desde nuestro punto de vista tuvieron lugar en la sedimentación de la capa de silicatos, precipitándose, en primer término, los componentes de punto de fusión más elevado y enriqueciéndose así determinados elementos en el magma todavía fundido. Cabe observar inmediatamente la extraordinaria importancia práctica de la Geoquímica para lograr un conocimiento adecuado de las reservas en primeras materias que encierra nuestro planeta. Por de pronto, proporciona el fundamento teórico para explicar la formación de determinados yacimientos e indica qué elementos son paragenéticos, qué papel desempeñan el agua y el viento en la disgregación de minerales y rocas, y dónde es de esperar la aparición de determinados sedimentos de materiales técnicamente útiles.

Además, la Geoquímica ha permitido llegar al conocimiento de que, las primeras materias indispensables para la vida, están implicadas en ciclos permanentes. Así, bajo la acción catalítica de la clorofila, el pigmento verde de los vegetales, y, sobre todo, en presencia de la luz solar, las plantas llevan a cabo un complicado proceso en virtud del cual, previa fijación de anhídrido carbónico de la atmósfera, así como de agua, sintetizan sus hidratos de carbono. De las plantas, pasa el carbono al hombre y animales, en los cuales se quema parcialmente de nuevo a carbónico para suministrar la energía calorífica que requieren ulteriores procesos de síntesis de moléculas complejas. Otra parte del carbono revierte a la atmósfera, asimismo en forma de anhídrido carbónico, en el curso de la putrefacción de restos vegetales y animales. También el fósforo, elemento indispensable para los seres vivos, muestra un ciclo análogo en el mar. Con la muerte de los habitantes submarinos, se produce una sedimentación ininterrumpida de combinaciones fosforadas en el fondo de los océanos, que representa una ingente despesa de alimentos. Por efecto de las corrientes marinas, el fósforo vuelve a la superficie de las aguas. La gran riqueza piscícola de los mares islandeses y la abundancia de ballenas en las aguas del Antártico, tienen su causa última en el flujo constante hacia el Polo Norte de las aguas profundas cargadas de sustancias fosforadas y nitrogenadas. Por otra parte, el desarrollo del *plankton*, utilizado como alimento, se halla decisivamente favorecido por la mayor solubilidad del oxígeno en el agua fría. Así se explica que los mares tropicales y subtropicales, cuyas aguas poseen una temperatura relativamente elevada frente a la de los polares, constituyan una especie de desiertos marinos infecundos, pues, en ellos, además de faltar el aporte de sustancias nutritivas procedentes de las aguas profundas, acontece que, debido a la mayor temperatura, la solubilidad del oxígeno es inferior. En este ciclo también interviene el nitrógeno, elemento indispensable en la síntesis de los albuminoides. Pero, a su vez, dicho elemento participa en otro muy importante que, con intervención de ciertas bacterias, tiene lugar entre el aire (que contiene un 78 % de nitrógeno) y algunas plantas. Ciclos en los que se hallen implicados organismos existen igualmente en el caso del vanadio —elemento necesario en la respiración de los crustáceos—

y probablemente también en el del molibdeno. Con seguridad, se conoce la existencia de un ciclo orgánico en el yodo para el *zooplankton* y *fitoplankton*, aparte de otro inorgánico entre el aire, las aguas de lluvia, el suelo, los ríos y el mar.

Estos ciclos en los que intervienen sustancias de interés biológico fundamental, no son, sin embargo, perfectos; por el contrario, presentan una serie de fallos que excluyen toda posibilidad de una regeneración completa e indefinida del elemento o compuesto correspondiente. Así, por ejemplo, el anhídrido carbónico es arrastrado por las precipitaciones atmosféricas y, en el suelo, contribuye en forma decisiva al ataque de las rocas; los productos formados son transportados (mecánicamente o en disolución) al mar, de donde —al menos, en un futuro previsible— no retornarán. De esta suerte, han desaparecido grandes cantidades de anhídrido carbónico para constituir enormes sedimentos carbonatados, que, en ocasiones, han vuelto a emerger en forma de macizos montañosos. Por otra parte, grandes masas de plantas —sobre todo, en pasadas épocas geológicas— no han llegado al último estadio de la putrefacción, sino que se han transformado en carbón, constituyendo así una reserva de energía que tantos beneficios ha proporcionado y proporciona al hombre. Con ello, han sido separadas de la atmósfera grandes cantidades de anhídrido carbónico, que los procesos de combustión en las instalaciones industriales sólo devuelven en parte, pues no siempre son los yacimientos de carbón accesibles al hombre, bien por estar situados debajo de los océanos o porque su profundidad es superior a las posibilidades de la técnica actual. En todo caso, cuando el tiempo se mide en la escala geológica, se aprecia un empobrecimiento progresivo de carbónico en la atmósfera, que, en parte, es compensado por las nuevas aportaciones procedentes de volcanes y grietas en la corteza terrestre, pero que, en definitiva, no es posible detener. Una cosa análoga acontece con el fósforo. De las combinaciones de este elemento sedimentadas en las profundidades marinas, sólo una parte se recupera para el ciclo biológico. La pérdida resulta compensada de un lado, por los fosfatos que proceden de la disgregación de rocas, y, de otro, por el elevado contenido en fósforo de los residuos del metabolismo humano que, recogidos en una red de canalizaciones urbanas, son conducidos a los ríos en todos los países civilizados; con ello, pierde el hombre de modo continuo e irreversible tan importante materia. También el yodo está desapareciendo en los sedimentos marinos, y el vanadio se enriquece —a través del reino animal— en algunos yacimientos de hierro y carbón.

La Naturaleza no trabaja, pues, sin pérdida; pero los períodos de tiempo que han de transcurrir para que, por vía natural, se modifique sensiblemente la faz biológica de la tierra, son de magnitud geológica. Tales variaciones sólo podrían ser observables en períodos históricos, cuando una causa persistente actuase sobre el curso natural de los acontecimientos, y, de hecho, influencias de este tipo son llevadas a cabo por el hombre desde la antigüedad y cada vez en mayor escala.

En su legítima aspiración de que la Naturaleza pueda servir a sus necesidades materiales y energéticas, el hombre, desconociendo las relaciones más profundas, puede provocar efectos que, en ocasiones, son más nocivos que beneficiosos. Cada vez son más numerosos los ejemplos en los que la

codicia incontrolada en su eterna lucha contra un ambiente desfavorable, priva al hombre justamente de aquellas fuentes valiosas que él mismo busca y protege. Las plagas de cactus y de conejos, como consecuencia de irreflexivas colonizaciones, han cambiado el cuadro de la agricultura australiana en forma radical. La desconsiderada destrucción de bosques ha transformado —en un período de tiempo asombrosamente corto— en secas y estériles, regiones húmedas y fértiles de los países mediterráneos y ciertas zonas de Norteamérica. La exterminación de focas y ballenas en los mares árticos y el mismo destino que, a pesar de todas las medidas de protección, espera a sus congéneres del antártico, corta definitivamente toda futura posibilidad de un aprovechamiento racional de tan valiosa reserva animal. La desolación de las estepas africanas parece tan segura como la aniquilación de los enormes rebaños de bisontes en Norteamérica.

Esta evolución exterminadora provocada por el hombre, que tiende a despoblar la biosfera o bien a hacerla parcialmente inhabitable, tampoco se ha detenido ante las reservas en minerales y energía de nuestro planeta. Tales reservas pueden ser de dos clases: aquellas que, en la escala del consumo humano, pueden considerarse como inagotables y aquellas otras cuya duración es esencialmente limitada. Al primer tipo pertenecen el oxígeno, nitrógeno y los gases nobles del aire, que constituyen una fuente muy valiosa, sobre todo, en la explotación de menas, en la preparación de abonos y en la industria de la iluminación. Respecto de los demás planetas, la tierra ha sido altamente favorecida en cuanto a su riqueza en agua se refiere; pero si bien, en conjunto aquélla es más bien elevada, su distribución, en cambio, siendo tan desigual, planteará difíciles problemas al técnico del futuro. De enorme trascendencia económica sería que, mediante sistemas de riego y otras medidas adecuadas, pudieran transformarse en florecientes jardines y fértiles terrenos (como ya lo fueron en otras épocas), zonas en la actualidad totalmente desérticas del Norte de Africa. Un efecto concomitante a tales planes pacíficos de conquista sería, además, la moderación de condiciones climáticas extremas. Tampoco la sal común, la cal y las combinaciones de magnesio y aluminio, que forman poderosos depósitos, llegarán jamás a ser materias escasas. Podría decirse que el futuro pertenece a los metales ligeros que, aparte de su gran abundancia global, se hallan concentrados de preferencia en la corteza terrestre. Es, sin embargo, curioso hacer notar que casi todo el aluminio que obtiene la industria procede de un mineral más bien escaso (bauxita), pese a que dicho elemento es uno de los constituyentes fundamentales de las arcillas, tan extendidas en la naturaleza.

Pasemos ahora a considerar el problema, más serio, que plantean aquellos otros depósitos cuyo agotamiento se prevé para un futuro más o menos próximo. A esta clase pertenecen, ante todo, el carbón y los metales pesados, como níquel, cobre, zinc, estaño y plomo, para los cuales las necesidades son cada vez mayores. Otros metales, como vanadio, cromo, manganeso, molibdeno, wolframio, platino, cadmio, tántalo y cobalto, se emplean preferentemente para ennoblecer los anteriores. De ellos ha de disponerse también en cantidad suficiente como material de construcción de cierta clase de utensilios y para ser utilizados como catalizadores en la industria química.

La corteza terrestre representa, en realidad, una reserva gigantesca de metales pesados. En cada tonelada de roca existen, por término medio, 4,7 Kg. de hierro, 20 g. de zinc, 18 g. de níquel, 10 g. de cobre, 7 g. de wolframio, 1,5 g. de molibdeno y 0,8 g. de plomo; pero una explotación económica de dichos metales cae fuera de toda consideración. Sólo son a este respecto interesantes las concentraciones metálicas que, por virtud de los procesos geoquímicos ya aludidos, aparecen en determinados lugares de la superficie terráquea. La formación de tales depósitos exigió el transcurso de millones de años como consecuencia de un proceso que, casi con seguridad, no volverá a repetirse. Su aprovechamiento no podrá llevarse a cabo más que una vez. La demanda de primeras materias es hoy de tal cuantía que, con el tiempo, ni los más potentes yacimientos podrán subvenir a ella; se prevé que, al ritmo actual, algunos metales, como níquel, cromo, zinc, estaño y plomo, se agotarán antes de un siglo. Las cifras son concluyentes a este propósito. Desde el siglo pasado hasta nuestros días, se ha multiplicado en forma asombrosa la cantidad de hierro que anualmente se extrae de la tierra. En 1961, el consumo de hierro, por persona, en los Estados Unidos, fue de 488 Kg.; suponiendo que la población mundial fuera, en números redondos, de 3.000 millones de habitantes y el consumo individual el ya consignado, las necesidades en dicho metal importarían unos 1.340 millones de toneladas por año. Las reservas del gran depósito de hierro de Cerro Bolívar, en Venezuela, considerado como el mayor descubrimiento del siglo, se estiman en unos 500 millones de toneladas de mena. En su virtud, la demanda de hierro podría sólo satisfacerse mediante el descubrimiento anual y explotación exhaustiva de casi tres yacimientos iguales al de Cerro Bolívar. Entre los años 1900 y 1925 se ha extraído de las minas una cantidad de carbón superior a la consumida en toda la historia de la Humanidad anterior a 1900. Si todos los países consumieran proporcionalmente la misma cantidad de cobre que los situados en la vanguardia de nuestra civilización, las reservas en dicho metal (unos 100 millones de toneladas) sólo alcanzarían para unos 5 años. Estas cifras adquieren para el hombre un valor dramático si se tiene en cuenta que, de las reservas totales en primeras materias hasta una profundidad en el suelo de unos 1000 metros, sólo la cienmilésima hasta la millonésima parte existen en la forma de depósitos que puedan ser prácticamente explotables.

La frontera entre los metales comunes y aquellos que, con denominación algo vaga, se designan como metales no comunes, está cambiando constantemente. Un metal hoy raro puede transformarse mañana en familiar. Un ejemplo bien conocido es la forma en que el aluminio y el magnesio, metales considerados como raros hasta hace algunos años, han pasado a adquirir la máxima importancia técnica e industrial. Titanio y zirconio están a punto de experimentar un proceso análogo, debido principalmente a sus excelentes condiciones para la construcción de plantas de energía nuclear. Otro tanto cabe decir, en fin, del germanio, el elemento sensible en los transistores.

Además, la evolución que ha experimentado, desde el siglo pasado, el concepto de la estrategia militar se ha reflejado, sobre todo, en el incremento de los recursos productivos y ha exaltado la valoración de lo que ahora se llaman *materias estratégicas y críticas*, es decir, de sustancias

esenciales en caso de guerra, cuya obtención en cantidad y calidad adecuadas en un determinado país, es insegura en un tiempo limitado. Necesidades de este orden se han traducido en el acaparamiento de cierto número de minerales (casi siempre los mismos en los diversos países) que de esa forma desaparecen del mercado mundial y ven así aumentada su estimación en una medida antes insospechada.

Son tres las principales circunstancias que determinan la utilidad probable de un metal: disponibilidad, facilidad de extracción y propiedades. Hemos señalado reiteradamente que la moderna civilización demanda cantidades inmensas de productos metálicos, pero, a menos que el hombre pueda extraerlos de la tierra en la cuantía necesaria, su uso ha de restringirse por excelentes que sean sus propiedades; así, los metales del grupo del platino serían sustancias de inmejorables cualidades que añadir a la lista de materiales estructurales, si de ellos pudiera disponerse en cantidades, no de algunos kilogramos, sino de toneladas. La dificultad en la recuperación de un metal, que afecta mucho a su precio y producción en gran escala, juega un papel a veces decisivo, siendo así por lo que metales (zinc, mercurio, estaño) con propiedades generales inferiores, pero, en cambio, fáciles de aislar, se vengán utilizando con profusión desde hace ya varios siglos. El hierro, muy abundante y, además, fácil de extraer, adquirió pronto un papel dominante.

Los organismos oficiales de Norteamérica han hecho una estimación de las necesidades que este país tendrá hacia 1975 respecto a sus primeras materias, y así como para el zinc y cobre se prevé un aumento en el consumo del 50 al 65 %, 135 % para el plomo y más del 250 % para aluminio y wolframio, para el hierro en cambio, las previsiones ascienden sólo al 60 %. La reducción prevista para el futuro en el consumo de este metal, es una indicación expresiva del cambio notable observado desde la segunda guerra mundial en el cuadro de los metales básicos. Siempre se ha considerado la producción de acero como índice de la potencia económica de un país, pero de unos cuantos años a esta parte el hierro está perdiendo, como tal indicador, su posición privilegiada. Ello se acusa, sobre todo, en los países de vanguardia, tales como Estados Unidos, donde las estadísticas demuestran que el consumo de acero "per capita" en 1961 ha sido menor que en varios países europeos, y se espera que, en un futuro próximo, esta diferencia se acentúe.

Y es que en sus aplicaciones encuentra hoy el hierro una competencia creciente en el aluminio, magnesio, titanio, cemento y, asimismo, en plásticos del tipo del polietileno y polipropileno; y en este progresivo declinar del hierro se hallan implicados graves problemas económicos. Desde luego, no es de esperar un desplazamiento inmediato del acero en los países de gran desarrollo económico, donde las exigencias en dicho metal son —y aun seguirán siendo— considerables, pero, sin duda, las naciones de economía inferior deberán estudiar cuidadosamente las posibles alternativas antes de fundamentar su desarrollo ulterior en una mayor producción de acero.

La amenaza planteada por el agotamiento de los recursos minerales comenzó a despertar la alarma poco después del último conflicto mundial, hasta el punto que, en algunos países, se pensó —e incluso se inició— la

explotación de menas inferiores. Por fortuna, el desarrollo de nuevas técnicas de exploración ha permitido descubrir en época reciente depósitos minerales de tal importancia, que han incrementado de modo considerable las reservas conocidas de nuestro planeta. Así, por ejemplo, los extensos yacimientos de hierro de Ontario y Cerro Bolívar fueron hallados merced al empleo de un magnetómetro, que mide las anomalías o irregularidades del flujo magnético terrestre producidas por minerales enterrados; al mismo procedimiento se debe el hallazgo de los yacimientos de cobre en Quebec, de plomo en Missouri y de bauxita en Surinam y Venezuela. Con las técnicas de inducción electromagnética, tan utilizadas en tiempos de guerra para detectar minas, se descubrió el enorme depósito de níquel en Manitoba y el de cobre en Ontario.

Todo esto implica, por otra parte, un problema geopolítico bastante serio. Como es lógico, son los países de la vieja Europa aquellos cuyas existencias y riquezas minerales se han escudriñado más exhaustivamente y mejor se conocen sus posibilidades actuales y futuras; por el contrario, cabe muy bien dentro de lo posible que, en aquellas regiones de difícil acceso (Siberia, Asia Central, el interior africano, el Norte de Canadá y quizá también la Antártida), existan ricos yacimientos no descubiertos aún por el hombre. Huelga decir que, con ello, el potencial económico se irá desplazando cada vez más a los países citados, de los que, desgraciadamente, dependerá la industria europea en escala creciente. En la actualidad, el mercado de wolframio (de tanta importancia en la industria bélica) está controlado casi exclusivamente por China, que, además, posee las nueve décimas partes del antimonio mundial, mientras que en Malasia se hallan los yacimientos de estaño más importantes de la tierra; sólo dos o tres países europeos (entre ellos, España) pueden considerarse autárquicos respecto al zinc, cuya gran producción radica en Norteamérica, así como la del molibdeno, níquel y titanio. Brasil se ha convertido en el primer país productor de berilio y, en fin, Sudáfrica posee las tres cuartas partes del cromo mundial.

Acaso pudiera parecer sorprendente la ausencia de la plata y el oro en la lista de metales pesados de real importancia. De hecho, ambos elementos son, técnicamente, de aplicabilidad limitada. La aureola con que el ojo del profano rodea a dichos metales, pierde mucho de su brillo ante la mirada exigente del técnico, constituyendo un ejemplo característico del desplazamiento, por la moderna técnica, del antiguo concepto de valoración. Como elementos de número atómico impar, son escasos y, además, nobles y relativamente blandos, pero aleados con cobre se prestan excelentemente para acuñar monedas. En cambio, tanto el uno como el otro parecen tener, de momento, pocas aplicaciones técnicas, por lo que no es de prever sean objeto inmediato de una desenfrenada especulación futura, como ocurrió en el caso del platino. Durante varios siglos, la relación de valores entre oro y plata fue de 12 a 1. Hacia mediados del siglo pasado, fueron descubiertos importantes filones de oro, con lo que el precio de la plata ascendió y la relación pasó a ser de 9:1. Sin embargo, a partir de 1870 el valor de la plata comenzó a bajar y hubiera sido hoy casi irrisorio de no mediar una protección deliberada. Lo curioso es que la causa de ello ha sido el florecimiento de la moderna electrotecnia, que demanda grandes cantidades de

cobre. Este metal ha de obtenerse en el más alto grado de pureza, si se quiere que la pérdida en el transporte de corriente se mantenga entre límites tolerables. Ahora bien, el afinado más eficaz y barato del cobre es por vía electrolítica, en la que, como subproducto en forma de barras anódicas, al lado de otros metales nobles en menor cuantía, aparecen siempre pequeñas cantidades de plata. De esta suerte, la Electrotecnia desencadenó la desvalorización de dicho metal, del que necesariamente se producen cantidades superiores a las que el mercado demanda. Para la economía de aquellos países con patrón plata, como Méjico y China, ello ha tenido efectos catastróficos.

El caso citado pone de manifiesto cuán difícil es mantener un equilibrio permanente entre la demanda y la oferta. La dificultad en el terreno económico que plantea una superproducción, sólo puede ser superada creando nuevos campos de aplicación. Así, durante los últimos años, las fábricas americanas de automóviles utilizaron la plata como aditamento en revestimientos metálicos, para lo cual se presta de modo excelente. Estas aleaciones contienen además, cadmio, cuya producción viene, en cierta manera, controlada por la de zinc, ya que, como subproducto, aparece en su metalurgia. A consecuencia de sus buenas condiciones protectoras, la demanda de cadmio crece constantemente y su escasez plantea ahora dificultades a la industria. Un nuevo ejemplo lo ofrece el rodio, fiel acompañante del platino; es un metal de hermoso brillo plateado y de gran estabilidad química que, no obstante, poseía dominios de aplicación muy restringidos. A fin de distraer el exceso de su producción, se halló un procedimiento para recubrir galvánicamente objetos de adorno con una capa de rodio; pero entonces la demanda creció tanto que la cantidad de metal disponible no alcanza ya para tales fines.

Una forma de subvenir a las necesidades y de retrasar en lo posible la inevitable penuria que, de algunas materias, ha de sentirse, consistiría en intensificar la recuperación de materiales viejos que, una vez cumplido el fin para el que fueron destinados, se desechan, de ordinario, como inservibles. En el futuro, esto ha de tener una gran importancia. El químico ha de hallar nuevos métodos de extracción y enriquecimiento de menas que permitan explotar minerales más pobres. Ya en la actualidad se obtienen cobre, berilio, hierro, grafito, etc. aplicando un método químico-físico de concentración de menas llamado de *flotación*, a partir de minerales que, en el estado de la técnica de hace medio siglo, no hubieran sido explotables. Las escorias amontonadas en el curso de muchos años son sometidas a modernos tratamientos, con lo que, de productos de desecho que eran, se convierten de esta suerte en depósitos económicamente interesantes. El estudio detenido de los productos intermedios o secundarios que se forman en el desarrollo de un proceso técnico, abre, a veces, nuevas posibilidades, como en el caso —ya indicado— del afinado electrolítico del cobre. Las escorias Thomas poseen una riqueza en fósforo del 11 %, mientras que en el mineral de partida el contenido en dicho elemento era del 0,5-0,8 %. De las menas niquelíferas canadienses procede gran parte del platino y paladio que utiliza el comercio y cuya explotación directa no hubiera sido posible. La gran ventaja de obtener un producto considerado como secundario en un proceso industrial es el ahorro, no sólo en horas de trabajo,

sino también de energía que, de otra suerte, hubiera sido preciso consumir. Todo el uranio extraído en los depósitos de Sudáfrica es —con pocas excepciones— un subproducto en la obtención del oro; y en los yacimientos del norte africano, que siguen en orden de importancia, la explotación del uranio es rentable por ser un acompañante —¡ya no tan indeseable!— de los fosfatos.

Una posible solución del futuro habría, pues, que buscarla en aquellos campos no considerados, hasta ahora, como técnicamente explotables. En este sentido, cabe citar el beneficio de menas a profundidades superiores a las usuales, así como la extracción de sustancias disueltas —bien que en mínimas proporciones— en los inmensos depósitos marinos. Tanto en un caso como en otro, la técnica se vería frente a problemas de nuevo tipo, algunos de solución difícil de entrever. La circunstancia de que, con la profundidad, crece más o menos regularmente la temperatura, hace que, a profundidades superiores al kilómetro, las condiciones de trabajo sean radicalmente distintas de la minería usual, en la que el hombre es el elemento base. De otra parte, el océano constituye un yacimiento líquido de acceso más fácil, pero donde las concentraciones son, en general, ínfimas; el contenido en boro, por ejemplo, es de 4,8 partes en un millón, mientras que el de hierro —elemento abundante en la superficie sólida— es de 2 partes en mil millones. Con todo, los problemas mecánicos y químicos ligados a la obtención de sustancias en tales condiciones, aunque formidables, llegarían, sin duda, a ser resueltos; de hecho, algunos elementos raros, como el berilio, han comenzado ya a ser extraídos del océano en escala incluso industrial. Es una circunstancia afortunada el hecho de que ciertos organismos animales y vegetales tengan el privilegio de asimilar selectivamente determinadas sustancias que, de esta suerte, se concentran en ellos. Por ejemplo, ciertas algas marinas pueden concentrar el yodo tan eficazmente, que durante muchos años han constituido la fuente comercial más importante de dicho elemento. No menos notable es que el cobre y aun el vanadio sean constituyentes esenciales en la sangre de algunos animales marinos, a pesar de que, en las aguas oceánicas, el contenido en los mismos es del orden de una parte en diez mil millones. Tales hechos ponen de manifiesto que los métodos biológicos de concentración, además de cómodos para el hombre, son tan eficaces, que su desarrollo en gran escala parece quizá interesante. Es evidente, sin embargo, que no podrían constituir una solución definitiva, entre otras razones, porque algunos elementos tan importantes como el estaño y el wolframio no existen en el mar en cantidades apreciables.

II

Los recursos energéticos de la Tierra

Es característica del hombre moderno el desenfrenado consumo de energía a que van ligadas casi todas sus actividades de la vida cotidiana. Hace sólo un par de siglos, todas sus fuentes de energía partían del aprovechamiento de la fuerza de los vientos y de las aguas, pero ahora la situación

es fundamentalmente distinta. La energía por individuo se multiplicó enormemente cuando, mediante la máquina de vapor y los motores de combustión, logró transformarse, en gran escala, energía química en trabajo mecánico. Y la revolución que ello desencadenó en la vida del hombre fue uno de los fenómenos más complejos y profundos derivados de la Química. El profano no tiene generalmente conciencia de que la técnica actual, cuya intervención percibe más o menos claramente en todos los aspectos de su vida, se sostiene merced a fuentes de energía de naturaleza casi exclusivamente química, pues alrededor del 80 % de la producción mundial de energía procede de la combustión de petróleo y carbón, un 15 % de la del gas natural y sólo un 2 % tiene su origen en saltos hidráulicos. Este último porcentaje sería todavía menor si las propiedades de la corriente eléctrica no hicieran posible transportarla a grandes distancias.

Las reservas que la corteza terrestre encierra aún en petróleo y carbón son necesariamente limitadas y, además, consumidas a ritmo creciente. Es muy probable que con el hallazgo de nuevos yacimientos carboníferos o de aceite mineral, nuestras predicciones tengan que experimentar sucesivas rectificaciones, pero, aparte de que tales descubrimientos son cada vez menos probables, ello —como ya indicábamos en otro lugar— no haría más que retrasar —quizá no mucho— una situación insoslayable. En todo caso, el efecto calorífico de las existencias de petróleo actualmente conocidas es equivalente a unos 56 mil millones de toneladas de carbón, cantidad sólo 40 veces superior al consumo en 1960. Con tal evaluación se calcula, por ejemplo, que los yacimientos americanos se agotarían en el breve plazo de 12 años. Por fortuna, las reservas reales de combustible líquido deben ser muy superiores a las que hoy conocemos; la exploración de nuevos yacimientos implica costosas perforaciones del terreno, que únicamente se llevan a cabo cuando lo exigen las necesidades comerciales. Así resulta que de año en año aumentan las reservas petrolíferas "comprobadas", duplicándose casi regularmente cada 12 años. Esto hace altamente aventurada una evaluación, siquiera sea aproximada, de las reservas totales del precioso combustible, y, por ello, las estimaciones más recientes oscilan entre un equivalente de 0,5 y 1,6 billones de toneladas de carbón. Es verdad que la industria conoce ya algunos métodos para obtener, por vía sintética, en condiciones de presión y temperatura fácilmente asequibles, mezclas de hidrocarburos parecidas a los petróleos naturales, pero aun cuando tales métodos han de aumentar, sin dula, en importancia con el tiempo, no podrán satisfacer las necesidades de la creciente mecanización de nuestra técnica.

Las perspectivas respecto al carbón son algo más halagüeñas, puesto que sus reservas conocidas se estiman en 2'32 billones de toneladas; y aunque tan sólo fuese recuperable una parte de las mismas, su duración se prevé para varios siglos. Además, cantidades muy superiores a las de carbón existen todavía en la litosfera en forma de pizarras bituminosas, cuyos yacimientos son hoy explotados únicamente allí donde, a la circunstancia favorable de un elevado contenido en productos volátiles, se añade la posibilidad de explotación al aire libre. Por su parte, las reservas de gas natural se han cifrado en unos $1,58 \cdot 10^{13}$ metros cúbicos. En 1960, el consumo total de energía fue equivalente a 4.235 millones de toneladas de carbón, pero ya se calcula que en el año 2.000 dicho consumo será unas cinco veces mayor,

con lo que, operando con un valor medio, la duración de todos los combustibles fósiles no será más allá de unos pocos siglos.

Durante milenios, el combustible y la fuente de energía más importante para la Humanidad fué la madera. Por fortuna, tal aplicación, en nuestros días, ha perdido no poco en importancia, pues la madera constituye un material tan útil por diversos conceptos, que su empleo como combustible es, muchas veces, un dispendio reprobable. La energía eléctrica de origen hidráulico se cifra actualmetne en una cuantía equivalente a unos 150 millones de toneladas de carbón, y una evaluación más bien favorable de las posibilidades mundiales, indica que, a lo sumo, dicha cantidad podrá llegar a multiplicarse por 20; es decir, en todo caso, no absorberá más que una pequeña fracción de las futuras necesidades. Los saltos hidráulicos constituyen, no obstante, la fuente de energía principal en países montañosos tales como Suecia, Noruega, Suiza, Grecia, Irlanda y Portugal. También ha sido considerada la posibilidad de obtener energía aprovechando las mareas oceánicas, pero, según parece, las instalaciones necesarias son complicadas y el rendimiento, harto pequeño; la energía que puede proporcionar la de Severn Barrage, hoy por hoy seguramente la mejor acondicionada, es sólo equivalente a un millón de toneladas de carbón por año. En época reciente, la potencia hidráulica ha polarizado proyectos de riegos, transporte fluvial, control de alimentos, etc. Las explotaciones de esta naturaleza, ponen además, de manifiesto la necesidad de una colaboración en escala internacional. Así, se ha propuesto hace pocos años la construcción de una planta hidroeléctrica en el río Tsangpo (Tibet) capaz de suministrar anualmente de 150.000 a 330.000 millones de Kw. equivalentes a unos 130-200 millones de toneladas de carbón. La transcendencia de tal proyecto en el campo industrial sería tan grande que, por ejemplo, se podría multiplicar por cinco la producción mundial de aluminio, cuya extracción —como es sabido— exige gran cantidad de energía. Asimismo, se ha sugerido la posibilidad de embalsar en el Mar Rojo, las aguas del Océano Indico; la evaporación natural rebajaría en unos 4 metros por año el nivel del Mar Rojo, calculándose que, al cabo de pocos años, se podría generar una energía equivalente a unos 35-36 millones de toneladas de carbón por año. Posibilidades del mismo tipo existen en el Estrecho de Gibraltar, así como en todos aquellos lagos que, como los andinos y los de las Montañas Rocosas, están situados a grandes altitudes. En fin, tanto el calor procedente del interior de la tierra, como la transformación práctica de la fuerza del viento, son fuentes de energía de interés puramente local u ocasional, y no es probable lleguen a constituir nunca una contribución importante a la producción total de energía en el mundo.

Desde que fueron inventadas las máquinas térmicas, la mayor parte de la energía útil proviene, en último término, de una combustión seguida de un ciclo de operaciones en un sistema cuyo rendimiento depende de la diferencia entre las temperaturas de una región caliente (caldera u hogar) y otra fría (refrigerante). Las instalaciones prácticas de esta clase pueden alcanzar —en el mejor de los casos— un rendimiento del orden del 33 por ciento, aunque ya se prevé que, contando con el perfeccionamiento técnico, aquél podrá elevarse al 45 %. Pues bien, si los procesos de combustión se llevaran a cabo electroquímicamente mediante una pila galvánica, los ren-

dimientos podrían aumentar de modo considerable. De ahí, el interés de lograr una "pila de combustión" electroquímica en la que la combustión (a temperaturas moderadas) de carbón, hidrógeno u óxido de carbono, generase fuerza electromotriz. Por desgracia, se presentan dificultades prácticas muy grandes empleando los combustibles convencionales (sólidos o líquidos) en la construcción de tales dispositivos; por ejemplo, una pila de carbón, además de requerir temperaturas de unos 700°C , mostraría una resistencia interior muy elevada. Uno de los intentos de esta índole más interesantes parece ser el realizado recientemente por F. T. Bacon, en la Universidad de Cambridge. En esencia, se trata de una pila de hidrógeno-oxígeno con un electrolito líquido (disolución del 27 % de hidróxido potásico) contenido en un recipiente metálico poroso, que trabaja, bajo presión, a una temperatura de unos 200°C mantenida por el calor desarrollado en el propio proceso de pila. A una baja resistencia interior, une este elemento la posibilidad de alcanzar un rendimiento del 98 %. Por la ausencia total de humos, la célula Bacon ofrece, además, excelentes perspectivas de aplicación a vehículos de tracción, aunque su gran tamaño como planta técnica (superior al de una máquina diesel) limitaría, de momento, tales posibilidades a la tracción ferroviaria.

Transformada en una u otra clase, es, en realidad, la energía solar la fuente última de todas las demás. No tiene, pues, nada de extraño que, desde hace ya más de un siglo, se esforzara el hombre en idear algún procedimiento para aprovechar la energía que la tierra recibe tan generosamente y cuyo valor se estima en unos $1,8 \cdot 10^{17}$ watios por minuto. No es ésta una cifra que podamos representarnos fácilmente; baste decir que cada 40 horas, nos envía el Sol una cantidad de energía equivalente a todas las reservas de carbón, petróleo y gas juntos. En el aprovechamiento, tan completo como fuera posible, de estas inmensas disponibilidades, aplicó el hombre todas aquellas técnicas que, en cada época, consideraba la Física como más plausibles, pero, por desgracia, ninguno de los métodos pudo competir con los combustibles usuales o con las plantas hidroeléctricas. Con todo, los progresos realizados durante estos últimos años, bien en el perfeccionamiento de las técnicas o con el hallazgo de nuevos métodos, han hecho revivir recientemente el interés hacia este campo de la investigación. Históricamente, el primer intento para convertir la radiación solar en energía eléctrica se fundaba en la fuerza electromotriz que se origina cuando, en un circuito integrado por dos metales, las dos soldaduras se hallan a distinta temperatura. Aun operando con los materiales más idóneos, este procedimiento, que, de resultar eficaz, podría transformar profundamente la configuración de las tierras desérticas africanas, conduce a un rendimiento no superior al 1 % en energía eléctrica. Rendimientos aún menos interesantes se obtienen con las células fotogalvánicas, en las que la fuerza electromotriz se engendra al iluminar tan sólo uno de los dos electrodos sumergidos en un electrolito. En fin, otra posibilidad de convertir en eléctrica la energía solar, consistiría en hacer uso de las bien conocidas células fotoeléctricas, a las que el selenio debe su mayor popularidad; pero este método tampoco hubiera pasado de ser mera curiosidad técnica, si últimamente no hubiera resucitado como consecuencia de los avances registrados en el campo de los semiconductores, cuerpos éstos que, tanto desde el punto de vista

científico como técnico, han polarizado, de unos años a esta parte, la atención de muchos físicos. La sustancia fundamental en la nueva pila solar es el silicio, uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, y el principio operante se basa en los fenómenos que tienen lugar en las superficies de contacto de un semiconductor n (donde la conducción eléctrica es por electrones) y otro p (en que el defecto de electrones, o —dicho de otra manera— la existencia de huecos positivos, es responsable de la conducción). El silicio químicamente puro, como el diamante y el germanio, tiene, a la temperatura ordinaria, las propiedades de un aislante. Si se le impurifica con mínimas cantidades de un elemento tal como el fósforo o el arsénico, pertenecientes al grupo siguiente de la Tabla periódica, resulta un semiconductor del tipo n , pero si la impureza es de algún elemento del grupo anterior, como boro y galio, se obtiene un semiconductor p . Como es sabido, la luz puede considerarse integrada por corpúsculos llamados *fotones* , cuya energía es inversamente proporcional a la longitud de onda. Cuando un fotón de la energía necesaria incide sobre un cristal de silicio, podrá engendrar un par hueco-electrón con amplia libertad de movimientos dentro del cristal, de tal manera que, bajo la acción de un campo eléctrico, electrones y huecos positivos se acumularán en regiones distintas y engendrarán así una diferencia de potencial que podrá actualizarse en una corriente eléctrica. De esta suerte, la energía luminosa se transforma directamente en eléctrica, con un rendimiento que, en las experiencias preliminares llevadas a cabo en los Laboratorios americanos de la Bell Telephone, llegó a ser del orden del 11 %. No se duda ya que, en plazo breve, tal rendimiento podrá elevarse al 15 o 20 % operando con baterías solares de silicio, pero, no obstante, ha de transcurrir todavía algún tiempo hasta que el aprovechamiento de luz solar por este método pueda competir airosoamente con las fuentes convencionales de energía.

En principio, parece mucho más fácil el empleo directo de la radiación solar en forma de calor, concentrándola convenientemente por medio de lentes o de espejos. Intentos de esta naturaleza, seguramente los más primitivos, han adquirido nueva actualidad merced al perfeccionamiento progresivo en la construcción de los elementos ópticos necesarios. No ha mucho los rusos anunciaron sus planes para la instalación de una gran central de energía solar en Armenia, con la que, empleando 1.300 espejos, esperaban generar unos 2.500.000 kw-h.

Si tanto el número de habitantes como el consumo de energía por individuo permanecieran constantes, se podría cubrir durante mucho tiempo todas las necesidades energéticas. Ahora bien, las estadísticas de los organismos internacionales indican que la población del planeta aumenta muy deprisa, y aunque, en efecto, parecen percibirse algunos signos de estacionamiento en la Europa Occidental, no acontece así en los países asiáticos, donde la aplicación de la medicina moderna se ha de traducir en un ritmo de crecimiento aun mayor. A finales de siglo, se espera que la población mundial llegue a los 6.000 millones de habitantes, y a mediados del que viene, la Humanidad contará con unos 13.000 millones. Actualmente, la población terrestre aumenta en 45 millones por año, pero pronto lo hará en 75 millones anuales, de modo que, cada 40, se duplican más o menos las cifras totales. Además, tal crecimiento vendrá probablemente asociado a un cam-

bio en los hábitos y modos de vida de los pueblos más primitivos para semejarse a los europeos, aumentando con ello la demanda de energía por individuo. Una de las principales causas de dicho incremento radica en la tendencia a utilizar la energía transformada en electricidad, que es la forma más adecuada tanto para usos técnicos e industriales como domésticos, pues ello implica ya una pérdida esencial bajo la forma de calor.

En resumen, las evaluaciones sobre la demanda de energía que hemos consignado, aun siendo de carácter necesariamente aproximado, ponen de manifiesto los serios problemas del futuro. Tales problemas no son, sin embargo, los mismos ni igualmente importantes en los distintos países. De una parte, Norteamérica y unos pocos países europeos parecen disponer de recursos suficientes de energía convencional (carbón, petróleo, gas natural y potencia hidráulica); pero de otra, las naciones más industrializadas de Europa se aproximan rápidamente a una situación en la que se verán incapaces de mantener su actual nivel de vida sin acudir a nuevas fuentes de energía.

A la vista de tales consideraciones, cabe prever las inmensas dificultades que habrían de surgir a la vuelta de una cuantas décadas y que, sin duda, conducirían a un control drástico de las fuentes energéticas existentes. Por fortuna, no parece que pueda llegarse a tal situación, porque la energía nuclear, que ha comenzado ya a ser utilizada, ofrece posibilidades casi ilimitadas.

Que los núcleos atómicos encierran cantidades de energía muy superiores a las que se ponen en juego en las reacciones químicas ordinarias, era sabido desde hace ya bastante tiempo. La energía suele expresarse en este campo, en una unidad que recibe el nombre de *electrón-voltio*, entendiéndose por tal la que adquiere un electrón sometido a la caída de potencial de un voltio. Aun en los procesos químicos más exotérmicos, como son, por ejemplo, los de combustión, la energía liberada es del orden de un electrón-voltio por átomo, mientras que en las reacciones nucleares el balance energético se cifra en millones de electrón-voltios por átomo. Esto era ya conocido desde el momento en que las reacciones nucleares pudieron ser interpretadas e, incluso, artificialmente provocadas. Lo que, en cambio, no se sabía, era la forma de liberar tales energías en gran escala.

Si, pues, los núcleos atesoran energías tan considerables, cabe preguntar por qué razón éstas no se ponen de manifiesto espontáneamente. La explicación descansa en una teoría propuesta por Gamow, ya en 1928, para interpretar, desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la emisión de partículas alfa por los núcleos radiactivos. En pocas palabras, la cuestión es como sigue. Cuando un protón (partícula cargada positivamente) se aproxima a un núcleo atómico, será repelido por éste, y sólo con una velocidad suficientemente elevada podrá llegar a sus proximidades. Este y otros hechos de observación pueden interpretarse satisfactoriamente si se supone que el núcleo yace en el fondo de un pozo de potencial cuyas paredes sólo podrán ser salvadas por un proyectil positivo animado de la energía cinética necesaria. Según la Física clásica, cuando la partícula intrusa no posee el impulso suficiente para "trepar" por la barrera de potencial, no podrá penetrar en el núcleo, pero Gamow demostró que, desde el punto de vista de la mecánica ondulatoria, las cosas no son tan rigurosas. En efecto, toda

partícula tiene una cierta probabilidad de atravesar la pared ("efecto túnel"), probabilidad que, naturalmente, es tanto menor cuanto más elevada sea la barrera. Si se quiere, pues, alcanzar el pozo de potencial con una partícula de pequeña energía, bastará bombardear el núcleo tantas veces como sea preciso hasta que, finalmente, se acierta en el blanco. El éxito suele manifestarse de alguna forma, ya que la partícula incidente aporta al núcleo una energía de enlace capaz de excitar su estado normal.

Vistas así las cosas, en los procesos químicos ordinarios acontece algo parecido. Es, por ejemplo, un hecho bien conocido que, a pesar de que el carbón arde en el aire, puede, sin embargo, conservarse indefinidamente en su presencia. Los átomos de carbono y las moléculas de oxígeno no reaccionan en las condiciones ordinarias, porque su energía no es suficiente para vencer su mutua repulsión inicial. Cuando el movimiento es más vivo (es decir, cuando se produce una elevación local de temperatura), aumenta el número de choques activos que determinan el comienzo de la reacción química. Y el mismo calor que el proceso desarrolla permite que, comunicando la energía de activación a los átomos adyacentes, aquél se propague en último término a toda la masa. Las reacciones químicas y los procesos nucleares se inician, por tanto, con arreglo a un mecanismo parecido, sólo que en estos últimos las energías de activación son millones de veces superiores.

¿Qué es, en definitiva, lo que comúnmente se conoce con el nombre de energía atómica o —más propiamente— energía nuclear? El fundamento de todos los métodos para el aprovechamiento de la energía nuclear, es la famosa relación de equivalencia entre masa y energía:

$$E = m \cdot c^2,$$

donde c designa la velocidad de la luz (aproximadamente, 300.000 km./segundo = $3 \cdot 10^{10}$ cm./seg.). La masa de un protón (núcleo del átomo de hidrógeno) corresponde a una energía de unos 931 millones de electrón-voltios, es decir, 931 MeV. Esto quiere decir que, si se lograra transformar en energía la masa de un gramo de hidrógeno, se liberarían unos $5 \cdot 10^{26}$ MeV, es decir, una energía equivalente a la desprendida en la combustión de algunos miles de toneladas de carbón. Tales procesos de "desmaterialización" se presentan, de hecho, en la mutua aniquilación de partículas y antipartículas, por ejemplo, en el choque de un protón con un antiprotón (2). Ahora bien, como en nuestro mundo no pueden existir normalmente antiprotones, sino que han de ser obtenidos por vía artificial, con el concurso de potentes dispositivos aceleradores, tal proceso, como fuente de energía, queda, pues, fuera de toda consideración.

En los procesos nucleares sólo puede ser utilizable la llamada energía de enlace de los núcleos atómicos. Ya queda dicho en otro lugar que estos últimos están integrados por protones y neutrones (*nucleones*). Si Z es el número de orden de un elemento en el sistema periódico (*número atómico*), su núcleo contiene Z protones y N neutrones, verificándose entonces que:

$$M_z = ZM_p + NM_n + Q/c^2,$$

siendo M_p , M_n y M_z las masas respectivas de protón, neutrón y núcleo de

2 Partícula de masa idéntica a la del protón, pero con carga negativa.

carga Z , y Q es la energía de enlace. Resulta, pues, que la masa de un núcleo atómico no es exactamente igual a la suma de las masas de sus partículas integrantes, sino algo menor. Este defecto másico es la fuente de todas las energías nucleares o termonucleares, ya que su cuantía corresponde a la energía liberada en la síntesis del núcleo atómico. Cuando se representa gráficamente la energía de enlace media por nucleón en función del número atómico, se ve que es pequeña en el caso de núcleos ligeros y alcanza un máximo en los medianos, para luego decaer lentamente al penetrar en el dominio de los núcleos pesados. Un detenido examen de la curva, muestra las distintas posibilidades de obtención de energía. De una parte, en la región de los núcleos ligeros, la fusión de dos o más va acompañada de liberación de energía, mientras que en la de los núcleos pesados es, por el contrario, la escisión nuclear el proceso espontáneo que puede emitir energía. Justamente este último tipo de procesos es el que tiene lugar en las bombas atómicas y en los reactores nucleares que en la actualidad se hallan en marcha, en tanto que el primero —la fusión— es el fundamento de las energías termonucleares que se actualizan de modo explosivo en las bombas de hidrógeno y, en forma naturalmente controlada, en las estrellas fijas.

Imaginemos que un protón, animado de gran velocidad, incide sobre un núcleo ligero. Si la partícula logra penetrar en éste, entran inmediatamente en juego las fuerzas atractivas de los neutrones y puede suceder que el protón quede sencillamente captado. Ello produce entonces una perturbación en el equilibrio energético del núcleo, el cual recupera su estado normal emitiendo el exceso de energía en forma de radiación gamma, y ésta, transformada en calor, puede ser técnicamente utilizable.

Así expuesto, parece éste un método relativamente sencillo para la obtención de energía. En la práctica, sin embargo, no lo es tanto, y ello porque, en general, los protones no pueden penetrar en los núcleos a consecuencia de la repulsión electrostática que, sobre el intruso, ejercen sus congéneres preexistentes en aquéllos. Es verdad que tal dificultad podría ser superada utilizando proyectiles suficientemente acelerados con las potentes máquinas de que hoy dispone el físico atómico. Pero, aun así, este método sería técnicamente inadecuado. En primer lugar, porque el tamaño minúsculo tanto del proyectil como del blanco hace muy escasas las probabilidades de éxito; se dispara, por así decirlo, a ciegas, y, en números redondos, por cada cien mil disparos sólo uno acierta en el blanco. Y, en segundo lugar, porque la energía liberada en un encuentro ocasional es mucho menor que la que ha tenido que consumirse para acelerar los proyectiles. En definitiva, tales experiencias son científicamente muy interesantes, pero inapropiadas desde el punto de vista de su aplicación técnica.

Desde un principio, se consideró que el neutrón —desprovisto de carga— sería el agente ideal de transmutación. De hecho, en ausencia de repulsión electrostática, podrá llegar imperturbable a todos aquellos núcleos —incluso pesados— que para el protón resultaban inaccesibles. Con todo, no eran todavía los neutrones los proyectiles incuestionables para obtener energía aprovechable, pues ellos mismos tenían que ser producidos merced a un proceso nuclear cuya probabilidad de realización —por las razones antedichas— será necesariamente pequeña.

Tampoco el descubrimiento de O. Hahn, a fines de 1938, parecía tener otro interés que el meramente científico. Al bombardear núcleos de uranio con neutrones lentos, aquéllos parecían escindirse en otros dos de tamaño comparable, a diferencia de lo que acontecía en todas las demás transformaciones nucleares conocidas hasta entonces en las que de los núcleos sólo podía arrancarse una partícula ligera. El fenómeno, además, iba acompañado de un desprendimiento energético muy elevado. Pero cuando, en 1939, fue repetida la experiencia por diversos investigadores, se observó que, no solamente se engendraban dos núcleos de tamaño intermedio, sino que, en cada proceso de ruptura nuclear, aparecían también dos o más neutrones, los cuales, convenientemente frenados, podrían desencadenar, a su vez, nuevas escisiones. Con ello quedaban sentadas las bases para un proceso en cadena que consentiría obtener energía en forma técnicamente útil. Por desgracia, poco después se vio el mundo envuelto en los horrores de una segunda conflagración, y los físicos atómicos de las potencias beligerantes, atendiendo a las exigencias del momento, se encontraron ante la necesidad de transformar en una terrible arma de guerra lo que, desde un principio, pudo ser la fuente de mayor prosperidad y mejor entendimiento entre los pueblos. La Humanidad recuerda aun con espanto los efectos aniquiladores de las bombas atómicas lanzadas en 1945 sobre Hiroshima y Nagasaki, que precipitaron el desenlace de la contienda en el Extremo Oriente.

Pero no es el aspecto bélico lo que aquí nos interesa, sino, ante todo, las aplicaciones pacíficas de la energía nuclear obtenida en los reactores o *pilas atómicas*. ¿Qué es y cómo funciona un reactor? Aunque, en la actualidad, se hallan en marcha un número bastante elevado de tales instalaciones con características y funcionamiento diversos, nos vamos a referir únicamente a la más común y sencilla del tipo llamado *piscina*. Consiste ésta en un recinto de varios metros de altura y profundidad lleno de agua y en cuyo centro se hallan dispuestas unas cuantas barras de uranio que, por bombardeo neutrónico, van a desencadenar el proceso. Se ha demostrado que la ruptura nuclear mediante neutrones tiene lugar de preferencia con el isótopo uranio 235, el cual existe en el uranio natural en una proporción del 0,7 %; por ello, las barras utilizadas en la mayor parte de los reactores no están formadas por uranio natural, sino por el llamado *uranio enriquecido*, que contiene una proporción relativamente elevada del isótopo 235.

El agua desempeña aquí tres funciones principales. En primer término, actúa como un moderador o frenador de los neutrones rápidos. No todos los neutrones pueden escindir los núcleos de uranio 235 con la misma probabilidad, sino que ésta es tanto mayor cuanto más lentos son los neutrones, ya que así aumenta la interacción entre ambas partículas. Ahora bien, como los neutrones procedentes de la ruptura nuclear salen animados de gran energía, es evidente que el proceso en cadena sólo puede asegurarse frenándoles hasta adquirir una energía que sea función exclusiva de la temperatura ambiente (*neutrones térmicos*). Ello acontece haciéndoles chocar con núcleos de los elementos más ligeros; así, por ejemplo, en cada colisión de un neutrón con un núcleo de hidrógeno en reposo, aquél pierde aproximadamente la mitad de su energía, siendo la fracción cedida tanto menor cuanto mayor sea la masa del núcleo atómico. De ahí que los mo-

deradores más eficaces sean las sustancias hidrogenadas, de las que el agua es la más abundante, cómoda y barata. No obstante, no es el agua el moderador ideal, ya que un cierto número de neutrones son capturados por los núcleos de hidrógeno para engendrar deuterones (es decir, núcleos de hidrógeno de masa dos), hasta el punto que, en un reactor con uranio natural y con agua como moderador, las pérdidas neutrónicas son superiores a las ganancias y, en consecuencia, no puede automantenerse. Por eso, los moderadores que casi exclusivamente vienen en consideración son el agua pesada (que contiene deuterio en su molécula) y el grafito, pues, aunque menos eficaces que el agua ordinaria, apenas captan neutrones.

La segunda función del agua es como elemento refrigerador. Cuando los neutrones salen despedidos del uranio en procesos sucesivos de ruptura nuclear, una parte de la energía desarrollada se manifiesta en forma de calor, cuyo aprovechamiento es lo que constituye el objeto de las denominadas centrales de energía nuclear. El reactor de piscina sirve principalmente, no para obtener calor, sino radiación y, por tanto, aquél debe ser alejado para evitar que el uranio funda.

En fin, la tercera misión del agua es la de agente protector frente a la intensa emisión radiativa de la pila. Es por eso por lo que la inmensa mayoría de los reactores están provistos de una gruesa capa protectora de cemento que, ante todo, detenga los neutrones fugitivos. El reactor de piscina es, pues, de una gran sencillez, si así puede hablarse, ya que la moderación, refrigeración y protección son desempeñadas por una misma sustancia.

La gran variedad de reactores pueden encuadrarse, fundamentalmente, en tres grupos que, según la naturaleza del material escindible, los especialistas denominan: 1) reactores *lentos*, que utilizan uranio natural, 2) reactores *intermedios*, con uranio natural enriquecido en uranio-235 y 3) reactores *rápidos*, en los que la carga inicial puede ser material fisionable puro y que, además, pueden suministrar nuevo "combustible" como subproducto.

¿Cómo se pone en marcha una pila atómica? Parece, a primera vista, que para iniciar el proceso fuera necesario introducir deliberadamente unos cuantos neutrones. Ello, sin embargo, no es preciso, ya que a nuestro planeta llega, de los espacios interestelares, una radiación continua que, aunque poco intensa, es altamente penetrante. Dicha radiación, llamada *cósmica*, al destrozar los núcleos atómicos con que tropieza, da lugar, al mismo tiempo, a los neutrones que, a modo de espoleta, inician la reacción en cadena. Una vez comenzada ésta, debe procurarse, no sólo que no adquiera una velocidad explosiva, sino que, además, funcione de una manera regular y controlada. Evidentemente, esto acontecería cuando por cada neutrón desaparecido en una ruptura, se engendrara otro en las mismas condiciones. La experiencia demuestra que, si bien al escindirse un núcleo aparecen, por lo general, varios neutrones, no todos pueden participar en el proceso en cadena. En efecto, un cierto número de ellos es captado por el moderador o por el uranio-238 (que, en tal caso, no se rompe), y el ligero exceso de neutrones que aun pueda existir se pierde a través de la superficie del reactor. Esto último equivale a decir implícitamente que hay un tamaño crítico en la marcha controlada de cada pila, de tal manera que por debajo de él, se escaparían la mayor parte de los neutrones y el reactor in-

terrupción su función. En la práctica, se controla fácilmente la marcha de la reacción introduciendo, a mayor o menor profundidad, barras de sustancias que, como el cadmio o el boro (cuatro veces menos eficaz, pero de punto de fusión mucho más elevado), son enérgicos absorbentes neutrónicos.

Bien que de pasada, parece obligado aludir a una importante aplicación técnica de los reactores nucleares, como es la obtención del plutonio. Acabamos de señalar que el uranio-238, en lugar de romperse, capta un neutrón lento transformándose en el núcleo de uranio-239; éste, sin embargo, es inestable y emitiendo dos electrones sucesivamente, da origen al plutonio, cuya vida media (unos 39.000 años) es demasiado corta para que pueda encontrarse en la naturaleza. Esta es la causa de que haya de ser obtenido y aislado en las pilas atómicas, cosa de gran interés por cuanto que el plutonio muestra frente a los neutrones lentos las mismas propiedades fisiónables que el uranio-235. Fue la sustancia utilizada en la primera bomba atómica y aun hoy sigue desempeñando un papel principalísimo en este aspecto. Finalmente, mediante un proceso análogo, el torio se transforma en el isótopo uranio-233, que también es escindible, aumentando así considerablemente la reserva de aquellos productos que pueden mantener una reacción en cadena.

La aplicación más importante que han de tener en el futuro los reactores nucleares será, sin duda, la de constituir excelentes fuentes de energía. En efecto, el rápido movimiento de los neutrones procedentes de la ruptura nuclear, se transmite, por virtud de los choques incesantes, a todos los demás átomos y, en definitiva, el reactor se calienta. Con el calor desarrollado puede transformarse el agua en vapor, el cual podrá actuar de elemento motriz en toda clase de máquinas térmicas. La forma más apropiada para transportar y aprovechar el calor engendrado en una pila atómica, es todavía un problema en fase de estudio, pero, según parece, son los metales alcalinos —sobre todo, el sodio— los que ofrecen mejores posibilidades como elementos de transporte, ya que a su bajo punto de fusión unen una elevada conductividad calorífica.

El futuro de los reactores nucleares como fuente de energía depende, naturalmente, de las existencias en minerales de uranio y torio. Según afirman los geólogos, la abundancia del uranio en la corteza terrestre es alrededor de 4 partes por millón, siendo la del torio unas tres veces mayor. Ambos elementos son, pues, tan abundantes como el zinc, plomo y estaño y, desde luego, más que el mercurio, plata y oro, pero, a diferencia de éstos, se encuentran tan dispersos en la naturaleza, que es casi excepcional hallarlos en yacimientos de concentración práctica. Los dos depósitos más importantes de mineral uranífero radican en Sudáfrica y Canadá, con un contenido del 1 al 4 % en óxido de uranio, pero la extracción del elemento a partir de menas inferiores es económica sólo cuando resulta como subproducto en otros procesos. En cuanto al torio, a pesar de su mayor abundancia, las concentraciones naturales son todavía más insignificantes que en el caso del uranio, siendo la única fuente comercialmente útil las arenas monacíticas de Travancore (India), a la que, en orden de importancia, siguen los yacimientos brasileños.

Una evaluación global de las reservas naturales en "combustible nuclear" constituye tarea difícil, ya que no se trata de indicar simplemente las

cantidades totales de uranio y torio, sino la de aquellos minerales que, por sus características, son de explotación rentable. En tal sentido, se pueden cifrar los recursos mundiales de uranio en unos 25 millones de toneladas, y en un millón los de torio. Y puesto que el U-235 forma el 0,7 % del uranio natural, las disponibilidades en aquél son del orden de 175.000 toneladas, equivalente a una energía de 8×10^{14} kcal., que —dado el ritmo actual de consumo— asegurarían éste durante un período poco superior al siglo.

En cuanto al coste de la energía eléctrica generada por los reactores atómicos de fisión, se ha escrito mucho, pero casi todas las estimaciones fueron realizadas tomando por base la instalación de Calder Hall (Inglaterra), la primera en funcionamiento y ya superada en no pocos aspectos. Ni los combustibles nucleares ni los materiales estructurales empleados en la construcción de un reactor, han alcanzado todavía el precio definitivo; el coste, años atrás tan elevado por razones militares, está experimentando un descenso gradual hacia su valor final. Por el contrario, los combustibles convencionales son cada vez más escasos y difíciles de obtener, sobre todo en los países de Europa más industrializados. Su precio sube constantemente y más aun en aquellas zonas algo apartadas, donde el transporte (que en el caso del material atómico carece de importancia) resulta demasiado oneroso. Se cree por algunos que en 1980, la energía suministrada por una central nuclear será un 50 % más barata que la de las plantas térmicas. Ciertamente, la rentabilidad de la energía nuclear depende, en gran medida, de las circunstancias de cada país. En aquellos que posean mayor riqueza carbonífera o en energía eléctrica de origen hidráulico, tardará, sin duda, más tiempo en imponerse, pero, en cambio, su explotación será más rápida en los países o regiones donde el carbón o la energía eléctrica han de recorrer grandes distancias para ser utilizados. Otro efecto secundario de la obtención de energía nuclear será que el carbón no necesitará ya ser quemado, sino que, en su mayor parte, reverterá a la Química, donde sus múltiples aplicaciones le convierten en una sustancia de gran valor.

Como ya queda dicho, también la fusión de núcleos ligeros, principalmente hidrógeno, puede liberar energía; más aún, es ésta la fuente de energía nuclear más rica de que puede disponerse. Desde luego, mucho más que la procedente del uranio, porque este elemento es, con notable diferencia, más escaso que el hidrógeno. Cuando el mundo no había "asimilado" todavía los terribles efectos de la bomba atómica, se comenzó a hablar de la bomba de hidrógeno. Pronto se experimentaron los primeros tipos de esta clase de ingenios y, a pesar de todas las medidas de seguridad, unos cuantos pescadores japoneses perecieron víctimas de los efectos de una explosión que se provocó a muchos kilómetros del lugar donde se hallaban. La opinión pública, asombrada y atemorizada ante el poder enorme que la Ciencia había puesto en la mano del hombre, reaccionó con violencia contra el empleo de semejantes armas aniquiladoras. En el transcurso de la primera Conferencia Atómica de Ginebra, en 1955, el físico indio Bhabha causó gran sensación cuando expresó su esperanza de que, en un plazo prudencial, no sólo se hablará de la aplicación pacífica de la energía procedente de la ruptura nuclear, sino también de las aplicaciones pacíficas de las

energías termonucleares. Un reactor nuclear representa, en cierto modo, una bomba atómica controlada. Lo que Bhabha predecía era nada menos que una bomba de hidrógeno "domesticada". Los círculos científicos de las grandes potencias, no presentaron, en este campo, contribución alguna, y tardaron todavía algún tiempo en reconocer que, en efecto, se hallaban en curso investigaciones sobre dicho problema, que tales trabajos se llevaban a cabo en el secreto más riguroso y que, en todo caso, parecía aún dudosa la posibilidad de obtener algún resultado positivo.

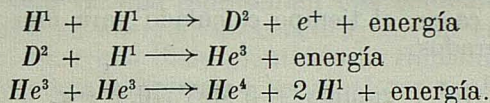
En realidad, la energía termonuclear es conocida ya desde hace tiempo y, precisamente, por la Astrofísica. Pero antes de seguir adelante, digamos en pocas palabras en qué consiste y cómo puede liberarse.

Ya hemos señalado la forma en que Gamow daba una explicación satisfactoria a la desintegración alfa de las sustancias radiactivas desde el punto de vista de la mecánica cuántica. Evidentemente, las relaciones podrán ser invertidas. Si, mediante el efecto túnel, una partícula alfa puede abandonar un núcleo, también podrá penetrar en él desde el exterior. Sólo se precisaría bombardearle con dichas partículas durante un intervalo de tiempo suficientemente largo. Cuando una partícula lograse penetrar en el blanco, allí quedaría alojada y así se habría engendrado un núcleo atómico más pesado. Pronto se sugirió que, dada la temperatura interna y composición (hidrógeno, en su mayor parte) de las estrellas fijas, en ellas deben tener lugar procesos de tal índole, si bien los proyectiles más fáciles de capturar no serían los núcleos de helio (partículas alfa), poco abundantes, sino los de hidrógeno (protones), con una sola carga eléctrica y —como queda dicho— extraordinariamente abundantes. A una temperatura de unos 20 millones de grados, es decir, en números redondos, la que se asigna a la región central del Sol, los protones tienen una energía media de 1.700 eV. En Física atómica, esta energía es demasiado pequeña para pretender el bombardeo de núcleos con algún éxito en plazo razonable; por ejemplo, en el bombardeo de litio 7 con protones, llevado a cabo en el laboratorio, el rendimiento del proceso comienza a ser apreciable cuando los protones poseen una energía de unos 8.000 eV. Así, pues, las energías medias en el Sol son bastante bajas, pero hay que tener en cuenta que, tratándose de un valor medio en una amplia zona de distribución, existirán también protones con energías mucho más elevadas. Al mismo tiempo, la probabilidad de remontar o atravesar la barrera de potencial aumenta fuertemente con la energía del protón. Los cálculos realizados sobre esta base, dentro del campo de aproximación que era permisible, reprodujeron el orden de magnitud de la energía emitida por el Sol.

Hacia 1938, Bethe y Weizsäcker, luego de un profundo estudio de las posibles reacciones de captura protónica, llegaron independientemente a la conclusión de que la mayor parte de la energía radiada por las estrellas de la llamada *secuencia principal*, era, con gran probabilidad, el resultado de un ciclo de reacciones que se distribuyen de la manera siguiente. En primer lugar, un núcleo de carbono 12 captura un protón y se transforma en nitrógeno 13; éste, sin embargo, es inestable y pasa a carbono 13 con emisión de un positrón (o electrón positivo). A continuación se produce la captura de un nuevo protón, pero como el nitrógeno 14 resultante es estable, puede capturar otro protón convirtiéndose en oxígeno 15 que es radiactivo.

y, emitiendo un positrón, se transforma en nitrógeno 15. En fin, éste vuelve a capturar un protón, con lo que el núcleo de oxígeno 16 así engendrado se halla en un estado tal de excitación que emite una partícula alfa y revierte al carbono 12. Con ello, se ha vuelto al punto de partida completando un ciclo en el que —utilizando un símil tomado de la Química— el carbono desempeña el papel de un catalizador, ya que, al final, siempre se regenera. Únicamente se consumen cuatro núcleos de hidrógeno para dar uno de helio, por lo cual suele decirse que en el Sol tiene lugar una “combustión” de hidrógeno en la que los núcleos de helio representan las cenizas. El “calor de combustión” es de unos 26,7 MeV, pero el tiempo que ha de transcurrir hasta una revolución completa del ciclo se calcula en 6.500 millones de años. Tomando por base el contenido en carbono que actualmente se asigna al Sol, se llega a una producción de energía de 2 ergios por gramo y segundo, valor que da plena cuenta de la energía irradiada por el Sol.

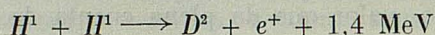
Cuando la temperatura estelar es, sin embargo, relativamente baja, la síntesis de núcleos de helio 4 tiene lugar de preferencia con arreglo a la llamada *cadena protón-protón*, la cual se compone de las reacciones nucleares siguientes:



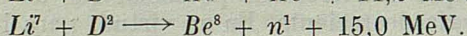
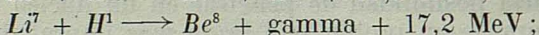
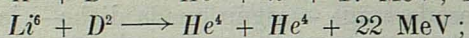
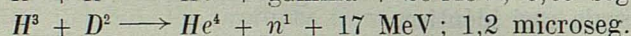
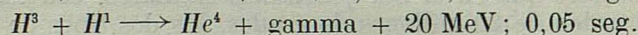
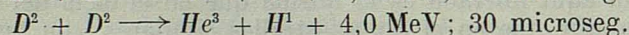
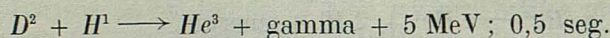
La energía neta aquí liberada es la misma que en el ciclo del carbono, y, de hecho, se admite que en el Sol y estrellas similares, con temperaturas interiores del orden de 20 millones de grados, los dos tipos de procesos tienen lugar en escala casi idéntica.

La ruptura de un núcleo pesado exige —según queda dicho— la captura de un neutrón. Como los neutrones no poseen carga alguna, aun los de menor energía tienen cierta posibilidad de penetrar en un núcleo atómico. Por el contrario, la captura de un protón será tanto más improbable cuanto menor sea su velocidad, ya que la barrera de potencial que ha de salvar aumenta rápidamente con energía decreciente. En su virtud, para liberar la “energía de fusión” no existe un proceso análogo a las bombas atómicas y reactores nucleares, sino que únicamente puede actualizarse manteniendo los reaccionantes durante algún tiempo a una temperatura tan elevada, que fuera apreciable la probabilidad de desencadenar una reacción de síntesis. Es por ello por lo que se habla ordinariamente de *energías termonucleares*. En las estrellas es relativamente fácil mantener su temperatura, porque existe una probabilidad muy remota de que la energía radiante liberada en la región central alcance directamente la superficie de la estrella. En opinión de Bethe, la radiación producida en el centro del Sol, a consecuencia del número enorme de choques que experimenta tarda unos 10.000 años en llegar a su periferia. Es como si la región central, donde se libera la mayor parte de la energía estelar, estuviera rodeada de un muro casi impenetrable que impidiera la emisión de aquella hacia el exterior. Este “efecto de pared” no se debe a la presencia de alguna sustancia que el hombre pueda reproducir en la tierra, sino que es consecuencia directa de la magnitud del astro, de tal modo que no sería posible la existencia de

una estrella fija de las dimensiones de nuestro planeta y con las mismas condiciones físicas que reinan en el Sol; tal estrella no podría mantener la temperatura necesaria para las reacciones de síntesis. Esta es una circunstancia —podría decirse— afortunada para nosotros, los habitantes de la Tierra, puesto que impide que nuestro planeta pueda volar en mil pedazos en una experiencia nuclear “incontrolada”. A raíz de las primeras bombas experimentales en el Océano Pacífico, era temido por algunos que la elevada temperatura producida en el agua pudiera desencadenar reacciones de fusión. Tales procesos son ciertamente posibles; lo que ocurre es que, para producirse en escala apreciable, se requiere que las condiciones de temperatura elevadísima persistan durante un intervalo de tiempo mucho mayor. Así, por ejemplo, a la temperatura de unos 20 millones de grados, la reacción



exige, para realizarse, un tiempo de 10^{11} (cien mil millones de) años. Ni que decir tiene que esto es de todo punto imposible. Si, pues, el hombre pretende liberar energía por procedimientos termonucleares, deberá acudir a otras reacciones. Algunas de ellas se indican a continuación, consignando asimismo, en algunos casos, el tiempo calculado para una temperatura de unos 20 millones de grados.



Al considerar, pues, la relación anterior, se ve inmediatamente que para una bomba de hidrógeno existen posibilidades mucho mejores con el deuterio. Ya la captura de un protón por deuterio es bastante más favorable que la unión de dos núcleos de hidrógeno ligero, pero aquella resulta, a su vez superada por la fusión de un núcleo de tritio y otro de deuterio. Esta última satisface, al mismo tiempo, los requerimientos de ser extremadamente rápida y liberar una gran cantidad de energía, pero, en cambio, tiene el inconveniente de ser demasiado cara. En primer término, hace falta disponer de suficiente hidrógeno pesado, que forma sólo el 0,07 % del hidrógeno natural. Por su parte, el tritio H^3 , es un núcleo inestable, con un período de desintegración de unos 30 años, que se engendra en las explosiones nucleares desencadenadas por la radiación cósmica al incidir sobre la atmósfera terrestre, pero en tan pequeñas cantidades que ya su misma identificación exige el empleo de contadores especiales. La obtención técnica del tritio se lleva a cabo en pilas atómicas con elevada intensidad neu-

trónica. De elaboración bastante más barata deben ser las bombas de hidrógeno que toman por base las reacciones entre deuterio y litio, procesos que, además, transcurren con gran desprendimiento energético; pero la información acerca del tiempo medio pertenece todavía a los secretos celosamente guardados por las potencias interesadas.

No es nuestro propósito, sin embargo, considerar a fondo el problema de las armas explosivas termonucleares. Sólo diremos que, en este caso, no existe un tamaño crítico, como en las bombas atómicas, sino que sus efectos pueden hacerse tan grandes como se quiera, sin más que aumentar la masa de las sustancias participantes. En una bomba de hidrógeno, la bomba atómica, de por sí ya un arma terrible, juega el modesto papel de cerilla iniciadora de la reacción, al procurar, durante el breve espacio de una fracción de segundo, la elevada temperatura necesaria.

¿Y cómo está planteada la cuestión respecto al aprovechamiento pacífico de las energías termonucleares?

Las pilas atómicas ordinarias utilizan como materias primas uranio y torio, cuya abundancia en la naturaleza, aunque pequeña, es suficiente para atender a las necesidades del momento. Pero —como ya indicamos en otro lugar— a pesar de que representan una contribución sustancial a los recursos mundiales en energía, no constituyen, sin embargo, una solución definitiva al problema que tiene planteado la Humanidad. Sin duda, el reparo más grave que cabe oponer a los reactores nucleares es que sus productos de desecho son fuertemente radiactivos; y aunque, de momento, puedan ser eliminados con relativa facilidad, el problema se complicará cada vez más a medida que vaya aumentando el número de reactores en funcionamiento, hasta hacerse insoslayable. Es así como queda establecida la importancia de la energía termonuclear, ya que, lograda la meta de su obtención en forma controlada, la Humanidad habría resuelto, de una vez para siempre, el problema de la energía en que está fundamentada toda nuestra civilización. En los océanos existen reservas de deuterio de tal cuantía, que su utilización podría prolongarse durante millones de años; la cantidad global de dicho elemento en las aguas naturales se estima en 10^{14} toneladas que, aun contando con las pérdidas inevitables, representan un equivalente mínimo de unas 10^{30} calorías. Por otra parte, también sería más fácil de resolver el problema de la intoxicación radiactiva, puesto que en tales procesos de fusión apenas se engendran productos radiactivos. Es verdad, que, en cambio, aparecen neutrones sumamente energéticos que pueden provocar la formación de núcleos inestables.

Claro que no ha de resultar sencillo reproducir en la tierra los procesos que tienen lugar en el Sol. Ya la obtención de temperaturas tan elevadas representa una dificultad técnica considerable; pero, además, parece iluso pretender encerrar un gas así calentado en un recinto de paredes sólidas, pues a tales temperaturas todo sólido se evaporaría instantáneamente. Esto es, el gas habría de ser limitado por paredes gaseosas. Ahora bien, por virtud del movimiento caótico de sus moléculas, un gas no puede conservar espontáneamente la forma, a menos que su propio campo gravitatorio fuera lo bastante grande. Y cuando se calcula la masa capaz de engendrar un campo gravitatorio que contrarreste el efecto expansivo de la materia gaseosa incandescente, se encuentra precisamente la del Sol. Este astro.

constituye, pues, el mecanismo más pequeño para producir, en forma natural, energía termonuclear.

De toda evidencia, tales condiciones no pueden ser logradas en el laboratorio. Toda disminución en las dimensiones de la "planta" termonuclear ha de provenir: bien de una mayor presión gaseosa en el lugar de reacción, para incrementar así el número de colisiones, o bien de una mayor velocidad de las partículas, es decir, de una temperatura más elevada. El hecho de que en la cámara de reacción exista un gran número de partículas, justifica el uso de la palabra *plasma*, con la que, en Física, se designa, en general, aquel estado en que la materia, sometida a temperaturas elevadísimas, está integrada principalmente por núcleos más o menos desnudos y electrones arrancados de los átomos.

En principio, el físico conoce diversos métodos que permiten calentar un gas a temperaturas muy altas, así como encerrarlo en un espacio limitado. En el dispositivo ZETA (*Zero Energy Thermonuclear Assembly*), puesto a punto en Harwell en 1958, los ingleses aplicaron el principio del transformador. En esencia, consiste en un transformador por cuyo primario se hace circular, durante el breve tiempo de unas millonésimas de segundo, una fuerte corriente eléctrica; ésta provoca en el núcleo de hierro un intenso campo magnético que, a su vez, induce en la cámara de reacción un potencial elevado (de 100.000 hasta 300.000 voltios en el dispositivo inglés). La citada cámara donde se quiere provocar el proceso termonuclear, consiste en un anillo de 3 metros de diámetro y 1 metro de altura, en el que existe deuterio a una presión inferior a la millonésima de atmósfera. El potente campo eléctrico provoca una descarga a través del gas, a consecuencia de la cual los átomos de deuterio se desdoblán en núcleos y electrones que, acelerados por la tensión inducida, equivalen a una corriente de unos 200.000 amperios. Es una circunstancia afortunada en las experiencias de fusión nuclear el hecho de que, corrientes de tales magnitudes producen un campo magnético que tiende a contraerse sobre sí mismo; y —lo que es más importante— que a consecuencia de esta constricción, la temperatura del plasma en la corriente filiforme así engendrada, se eleva a unos 5 millones de grados centígrados, mientras la presión se iguala casi a la atmosférica.

En tales condiciones, durante el paso de la corriente primaria (y todavía algún tiempo después), las partículas chocan entre sí con extraordinaria violencia y rapidez, haciendo que se establezca el equilibrio térmico casi instantáneamente y, sobre todo, que algunos núcleos de deuterio reaccionen para dar helio 3, el cual, junto con los neutrones engendrados al mismo tiempo, transportan, en mayor o menor proporción, la energía liberada en el proceso. Desde el punto de vista del automantenimiento de la reacción termonuclear, hay que señalar que sólo la energía transportada por las partículas cargadas, únicas controlables por los campos aplicados, puede invertirse en sostener el proceso. Pero esta energía representa una pequeña fracción de la total, ya que, debido a su gran velocidad y poder de penetración, los neutrones participan con notable ventaja en el transporte de energía, la cual, aunque pueda ser exteriormente captada, no contribuirá ya al mantenimiento de la temperatura del plasma en el que la reacción tiene lugar. Con todo, las pérdidas más considerables pueden pro-

venir de la radiación emitida, sobre todo, si intervienen núcleos de carga media o elevada, que, por tal razón, han de ser severamente eliminados en esta clase de reactores. Pues bien, teniendo en cuenta todas estas consideraciones, se calcula que la mínima temperatura para el sostenimiento de un sistema en el que se producen reacciones *D-D* (deuterio-deuterio), es de unos 350 millones de grados centígrados, mientras que, tratándose de un proceso *T-D*, la temperatura necesaria es "sólo" de 45 millones de grados.

Conviene destacar el papel fundamental que, en este tipo de experiencias, desempeña el efecto de constricción (o efecto *pinch*), ya que, aparte de contribuir a proporcionar, durante un plazo tan efímero, la elevada temperatura necesaria, mantiene además el gas en estado plasma alejado de las paredes de la cámara. Por ello, dicha constricción magnética actúa a modo de una botella inmaterial en la que el plasma se halla contenido. La "botella magnética" experimenta una serie de fluctuaciones en el espacio y en el tiempo que modifican su diámetro periódicamente, hasta que, por último, las partículas alcanzan las paredes materiales del recinto. Pero, mediante una bobina auxiliar, los físicos ingleses lograron estabilizar las oscilaciones durante el tiempo extraordinariamente "largo" de unas 5 milésimas de segundo.

A reserva de los progresos que, desde entonces, hayan podido realizarse (progresos que los países respectivos difunden con tan poco entusiasmo), han surgido, sin embargo, fuertes dudas acerca del éxito propugnado con el dispositivo ZETA. En un sistema meramente termonuclear, los neutrones mostrarían un movimiento desordenado, a modo de las moléculas de un gas abandonado a sí mismo; pero medidas ulteriores llevadas a cabo en el mismo Harwell pusieron de manifiesto la existencia de grupos de neutrones, entre los emitidos, cuya velocidad dependía de la dirección, demostrando así que, al menos, no todos los neutrones eran de origen termonuclear.

El problema fundamental en un reactor termonuclear, cuyo estudio y mejor resolución ocupa hoy día la actividad de elevado número de científicos, es, pues, el de calentar el plasma y mantenerlo en la cámara de reacción mientras dure el proceso. El gran número de posibilidades de abordar dicho problema justifica que, hasta el momento, no exista en este campo una sistemática acusada. Algunas máquinas (tipo *Columbus* americano y *Minni* inglés mostrados en la Exposición de Ginebra) utilizan descargas de gran energía con corrientes muy rápidas, que producen máximos de temperatura extremadamente cortos. En otro tipo de máquinas, la corriente crece con menos rapidez y, estabilizando el efecto de constricción, es posible prolongar sobremanera el intervalo eficaz de temperatura elevadísima. A esta clase pertenece el ya citado *Zeta*, así como —entre otros— los *Perhapstrons* americanos contruidos en Los Alamos, los *Equateurs* franceses y el modelo *Alpa* ruso de dimensiones algo mayores. En el tipo de aparatos representados por los *Stellarators* instalados en Pinceton (EEUU), se sigue un procedimiento distinto: el plasma se somete a la acción de un campo magnético exterior producido por un solenoide, que asegura las condiciones de estabilización, mientras que el calentamiento se produce de un modo independiente, bien por caída óhmica (*calen-*

tamiento óhmico) o mediante campos eléctricos normales que producen en la cámara condensaciones y diluciones alternadas de las líneas de fuerza (*bombas magnéticas*). Como la intensidad del campo magnético aplicado decrece gradualmente al penetrar en el plasma, tal inhomogeneidad engendra un campo eléctrico que tiende a separar las cargas opuestas (iones y electrones) y que, asociado al magnético, impulsa al plasma hacia las paredes. Una solución parcial a este problema consiste en construir el tubo en 8, y de ahí la forma original de dicho tipo de aparatos. El modelo llamado *Stellarator C*, se ha diseñado con una cámara de 20,4 cm. de diámetro interior y una longitud de 12m., y con él se espera alcanzar temperaturas de unos 200 millones de grados. Y en proyecto existe ya la construcción de un *Stellarator D* con 45 cm. de diámetro y 150 m. de longitud, cuyo coste se cifra en unos 200 millones de dólares. En otro tipo de máquinas mostradas en Ginebra, se utiliza un campo magnético de tal configuración que las partículas de elevada energía procedentes del exterior son obligadas a moverse en un espacio muy reducido, originando así una compresión del plasma mediante campos magnéticos (*campos especulares*), que justifican el nombre de *máquinas de espejo* (o también *Pyrotrones*) dado a tales dispositivos. El modelo ruso *Ogra*, de este tipo, con una cámara de 20 m. de longitud, constituye probablemente el mayor de los aparatos de fusión que, en la actualidad se hallan en construcción. En fin, un último método para confinación del plasma, fundado en conceptos nuevos, es el llamado *sistema Astron*. Consiste éste en producir, en la forma usual, un campo magnético axial en una cámara cilíndrica fuertemente evacuada, e inyectar entonces un haz de electrones rápidos (30-50 MeV) por uno de sus extremos. Como resultado de aquél, los electrones tienden a comprimirse en una capa coaxial (capa E) que, actuando a su vez sobre las líneas de fuerza del campo magnético, las concentra en sus inmediaciones. El plasma queda de tal modo confinado, incluso frente a las perturbaciones más fuertes, que las partículas cargadas sólo pueden escapar por virtud de un proceso lento de difusión. La experimentación se halla todavía en la fase preliminar, pero los resultados parecen prometedores.

Hemos expuesto, a grandes rasgos, las reservas que en materias primas y energía —los dos pilares sobre los que descansa la civilización— encierra nuestro planeta. Pero, ante todo, quisimos destacar también cómo el descubrimiento y la utilización de tales reservas son, en último término, el premio a los esfuerzos del hombre en su lucha perenne frente a una arcana naturaleza, cuyos secretos, al ser desvelados, constituyen, al mismo tiempo, la fuente de todas sus satisfacciones espirituales y de su bienestar material. Y mientras existan investigadores que a su insaciable sed de conocimientos asocien una generosa entrega de esfuerzos, cabe esperar con optimismo la resolución de los graves problemas que el futuro nos tiene, sin duda, reservados.

HE DICHO.

DISCURSO DE CONTESTACION AL ANTERIOR

por el Académico

ILMO SR. D. JULIÁN BERNAL NIEVAS

*Excelentísimos e Ilustrísimos Señores,
Señoras y Señores:*

Es costumbre tradicional, en el protocolo de las Academias, que al discurso de ingreso leído por el recipiendario siga otro de contestación y saludo a cargo de un Académico Numerario, que lleva la voz de la Academia. He sido honrado con esta comisión y el cumplimiento de esta orden, para mí gratísima, justifica mi presencia, en el día de hoy, en esta Tribuna.

El Dr. D. Celso Gutiérrez Losa, nuevo compañero de Academia y ya veterano compañero de Facultad, nació en la provincia de León, Puente-Almuhey, el día 1 de agosto de 1921. Terminados sus estudios primarios y secundarios pasó a la Universidad de Santiago de Compostela, en cuya Facultad de Ciencias realizó brillantemente su licenciatura, alcanzando seguidamente el grado de Doctor, en octubre de 1949, ante la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid. En este año de 1949 comienza su carrera profesional y gana, por oposición, la plaza de Profesor Adjunto de Química-Física en la Facultad de Ciencias de Santiago de Compostela, quedando ya marcada su orientación y especialización al trabajar bajo la dirección del Profesor Dr. D. Tomás Batuecas, eminente figura científica, de prestigio internacional, en el campo de la Química-Física.

Las inquietudes investigadoras del Dr. Gutiérrez Losa le llevaron a trasladarse pensionado al Instituto de Química-Física de Zürich, donde trabajó a las órdenes del eminente Profesor K. Clusius.

Como se ve, nuestro nuevo compañero inició su trayectoria de investigador "bebiendo en buenas fuentes" y, como era de esperar, rápidamente se vieron los resultados pues en el año 1954 ganó, por oposición, plaza de Colaborador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, posteriormente el 14 de noviembre de 1955 y nuevamente en reñidas oposiciones, ganó la Cátedra de Química-Física y Electroquímica de esta Facultad de Ciencias de Zaragoza, donde, desde esa fecha e ininterrumpidamente, el Profesor Gutiérrez Losa forma parte de nuestro Claustro como uno de sus más destacados profesores.

La labor investigadora de nuestro compañero fructificó en una serie de trabajos que han dado lugar a la muy interesante y nutrida serie de publicaciones que a continuación me permito destacar:

- Investigaciones picnométricas de precisión sobre cuerpos puros.* Densidad a 0° C. del cuarzo trióxido de arsénico, Galena y Azufre rómbico. Masas atómicas del silicio, arsénico y plomo. En colabor. con T. Batuecas. An. Real Soc. Esp. Fis. Quím. B 47, 5, 1951.
- Las constantes químicas verdaderas del cinc y talio.* En col. con T. Batuecas. An. Real Soc. Esp. Fis. Quím. B 47, 389, 1951.
- Nuevo cálculo de la constante Química verdadera del cinc.* En col. con T. Batuecas. An. Real Soc. Esp. Fis. Quím. B 48, 17, 1952.
- Constantes químicas verdaderas del cadmio, mercurio y plomo.* En col. con T. Batuecas. An. Real Soc. Esp. Fis. Quím. B 49, 649, 1953.
- Compresibilidad y desviación a la ley de Boyle, a 0° C. y entre 1 y 0 atm., del gas CO₂.* En col. con T. Batuecas. An. Real Soc. Esp. Fis. Quím. B 50, 845, 1954.
- Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XIV. Die Atom. und Elektronwärme des Rhodiums und Iridiums zwischen 10° und 273 K.* En col. con K. Clusius, Z. f. Naturforsch., 10 a, 545, 1955.
- Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XVI. Die Atom. und Elektronwärme des Tantalums zwischen 10° und 273 K.* En col. con K. Clusius. Z. f. Naturforsch., 10, a, 939, 1955.
- Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XVIII. Die Atom. und Elektronwärme des Platins zwischen 10° und 273° K.* En col. con K. Clusius y P. Franzosini. Z. f. Naturforsch., 12 a, 34, 1957.
- Magnitudes termodinámicas calculadas mediante datos espectroscópicos. I. Entalpía libre del NO en el intervalo térmico 298. 2000° K.* En col. con C. Magdalena Castiñeira. Rev. Acad. Ciencias Zar., XI, 9, 1956.
- Magnitudes termodinámicas calculadas a partir de datos espectroscópicos. Entalpías libres de N₂ y O₂, y constante de equilibrio relativa al proceso $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO$, en el intervalo térmico de 298-2000° K.* En col. con C. Magdalena Castiñeira. Rev. Acad. Ciencias Zar., XI, 21, 1956.
- Investigaciones calorimétricas en el dominio de bajas temperaturas.* Calores atómicos y electrónicos de metales entre 10° y 273° K. Bol. Univer. Santiago (Homenaje al Prof. Batuecas), 1957.
- Calorimetría de metales en el dominio de bajas temperaturas.* Selecta Chimica (Brasil), 18, 3-52, 1959.
- Teorías acerca del origen de los elementos químicos. III Reunión de Aprox. Fil. Científ. Zar. Tomo "La Materia", 88-104.*
- Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. Die Atom und Elektronwärme des Mangans zwischen 10° und 273° K.* En col. con K. Clusius y P. Franzosini. Pendiente de publicación.

Como habréis podido observar, el Profesor Gutiérrez Losa ha sido ya un colaborador de nuestra Academia, con anterioridad a su ingreso en ella, dos de sus interesantes publicaciones han honrado las páginas de nuestra Revista.

El Dr. Gutiérrez Losa tiene por tanto amplio historial científico y tal cantidad de méritos que justifica plenamente el acuerdo de esta Academia de Ciencias de llamarlo a su seno. Pero era necesario que en este caso el nuevo Académico fuese persona de historial brillante pues va a ocupar el sillón que dejó vacante, a su muerte, el Excmo. Sr. Dr. D. Paulino Savirón y Caravantes; figura señera de esta Academia y de nuestra Facultad; inteligencia polifacética que lo mismo le permitía destacar en las Ciencias que en el Arte; creador de riqueza industrial; pero sobre todo hombre bueno, elegante y justo; su biografía la ha hecho ya el beneficiario, por tanto sería impropio que yo volviese sobre ella, pero sí quiero destacar, como

prueba de su extraordinarias condiciones humanas, que jubilado de su cátedra en el año 1935 y fallecido en el año 1947, su figura se mantiene viviente y sus palabras frescas todavía en la actualidad para cuantos tuvimos la dicha de tratarlo y recibir su enseñanzas y consejos.

Sea pues bienvenido al seno de esta Academia el Ilmo. Sr. Dr. D. Celso Gutiérrez Losa, que su permanencia entre nosotros sea tan dilatada como la del Dr. Savirón y que sus conocimientos y trabajos den a esta Corporación días de gloria y esplendor como los dio su antecesor.

* * *

El tema elegido por el Dr. Gutiérrez Losa para leer su discurso de ingreso, que acabamos de oír con plena delectación, ha sido el de *Las reservas de nuestro planeta en materias primas y energía*. No quiero terminar mi intervención en este acto sin hacer algunos comentarios, aunque sea pobre y brevemente, de este tema de tan trascendental importancia para la vida del hombre y para la civilización, al cual la Sociedad en general parece darle tan poca trascendencia, pues consume materias primas y energía con alegría y despilfarro.

Como nos ha dicho el conferenciante, la población mundial aumenta continuamente, a un ritmo acelerado, pudiendo preverse para mediados del siglo próximo unos 13.000 millones de habitantes. Además esta superpoblación consumirá "per capita" muchas materias y energía. En efecto:

La dinámica *Revolución social*, al mejorar el "standard" de vida de los individuos los induce a consumir mayores cantidades de materias primas y de energía. La supercivilización es cara.

La *Revolución sanitaria* alarga la vida media de los ciudadanos, por tanto éstos consumen, a mayor nivel de vida, durante más años.

Las discrepancias ideológicas y comerciales de los pueblos obligan a las naciones a una *Revolución militar* creando enormes ejércitos, potentes y superdotados, terribles consumidores de materias y energía.

Las cada día más frecuentes *Catástrofes*, naturales o provocadas por el hombre, destruyen continuamente enormes cantidades de materia y energía.

La lenta y callada acción erosiva de la intemperie, *La corrosión*, devora anualmente cantidades ingentes de nuestras reservas metalíferas.

Es decir, todas las actividades de la humanidad se hacen a costa de esa gran despensa que es nuestro planeta, el cual, según hemos ido viendo en la docta disertación de nuestro compañero, está quedándose alarmantemente esquilado de muchas cosas. Cabría pensar que los actuales balbuceos astronáuticos nos podrían llevar, en el futuro, a entrar a saco en otras despensas interplanetarias, pero creo que en este sentido no se puede ser optimista, falta mucho y si se llegase, sólo nos podríamos beneficiar de alguna materia aislada y a título anecdótico.

A grandes rasgos podemos agrupar nuestras posibilidades en materias primas y energía en tres grandes grupos:

RESERVAS PRÁCTICAMENTE INAGOTABLES: Oxígeno, nitrógeno, gases nobles, agua, cloruro sódico, sílice y silicatos, varias combinaciones de calcio, varias combinaciones de aluminio, varias combinaciones de magnesio, vegetales, calor solar, energía atómica y mano de obra humana.

RESERVAS AGOTABLES A PLAZO RELATIVAMENTE LARGO: Hierro, carbón y

petróleo. Se puede presuponer hay reservas de estos productos para unos quinientos años o quizás algo más. El carbón, aunque abundante todavía no se puede quemar; ya opinaba así, hace muchos años, D. Paulino Savirón cuando en su clase solía decir "El carbón sirve para todo menos para arder".

RESERVAS AGOTABLES A PLAZO CORTO: Cobalto, níquel, cobre, cromo, cinc, estaño, plomo, mercurio, plata, oro, platino, cadmio, manganeso. Refiriéndonos solamente a aquellos de uso masivo o corriente.

En consecuencia, el panorama que se le presenta a la humanidad es paradójico, por un lado la corriente ascendente de la civilización crea más hombres con mayores necesidades en materia y energía; por otro lado las realidades del planeta, sobre el que estamos asentados, nos pide ahorro de materias primas y energía, por lo menos de algunas de sus formas.

Los movimientos revolucionarios devoradores de materias primas y de energía tienen necesariamente que ir compensados, aunque sólo sea parcialmente, con otros movimientos revolucionarios creadores o conservadores de riqueza en materia y energía. Hay que oponer una *Revolución agrícola* y una *Revolución industrial* que nos permitan alcanzar una mayor y mejor producción de alimentos, viviendas, energía y maquinaria, sin sacrificar nuestras reservas.

Es la Ciencia, en sus distintas facetas (Física, Química, Geología, Biología, etc.), quien tiene que acudir a solucionar o por lo menos aminorar el problema.

Hoy, en todas las naciones, ha adquirido enorme preponderancia *La economía*, de las divisas y de las balanzas de pagos, que regula las importaciones y las exportaciones así como las relaciones internacionales; nuestros estadistas y nuestros banqueros hablan continuamente de economía y hacen uso en sus decisiones de principios y teoremas económicos, muchas veces empíricos y algunas simplemente casuísticos; es una Economía que trabajaba exclusivamente con el dinero y que fundamentalmente mira el momento presente; es una Economía Comercial.

La Humanidad en conjunto, no las naciones, necesita ya de otra Economía de más amplios vuelos *La economía de las materias primas y de la energía*, que ha de estar manejada por los hombres de Ciencia y con carácter internacional, que ha de constituir materia de estudio e investigación en las Facultades de Ciencias y en las Escuelas de Ingeniería. Los Doctores e Ingenieros futuros tienen que aprender a economizar, sustituyendo unas materias próximas a agotarse por otras abundantes, creando nuevas industrias que, partiendo de nuestras reservas casi inagotables, elaboren nuevos productos para sustituir a muchos de los tradicionales, empleando nuevas formas de energía en lugar de aquellas que en cualquier momento pueden desaparecer.

Hay abundancia de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y bastante carbón y petróleo; por lo tanto los derivados orgánicos de estos elementos, plásticos, resinas, gomas, etc., tienen que pasar a sustituir a muchos metales y aleaciones en el uso santuario y en el industrial. Afortunadamente esto se empieza a hacer ya y se habla de la *Era de los plásticos*.

El mismo hierro, aunque más abundante en la actualidad, hay que sustituirlo, siempre que sea factible, por los abundantes aluminio, magnesio y

sus aleaciones. Esto tiene que llevar necesariamente a la creación de nuevas metalúrgicas que permitan su beneficio de las diseminadas arcillas y de las aguas de los mares.

La energía es la base de nuestra civilización, —nos acaba de decir el conferenciante que en el año 1950 el consumo de energía fue de 3.200 millones de toneladas de carbón y que para el año 2000 se calcula será de 20.000 millones de toneladas de carbón—, pero lo más grave es que, como también hemos visto, el 9 % de esta energía procede de la combustión del petróleo, del carbón, del gas natural y de la madera y sólo 2 % de los saltos hidráulicos. Esto también requiere una revisión revolucionaria, hay que aumentar enormemente la producción de energía hidráulica, atómica y solar, reduciendo a un mínimo la que procede de la combustión y aun en este último caso hay que buscar combustibles de síntesis o de origen vegetal.

Sobre los metales agotables a corto plazo, que son casi todos los no ferrosos, hay que establecer una economía drástica, —suprimirlos del uso suntuario, sustituirlos en su aplicación como protectores de la corrosión con recubrimientos de plásticos, gomas, resinas, vitrificados, etc.—, reservándolos para misiones más importantes tales como catalizadores de las reacciones, etc., etc.

La *Revolución industrial*, desde el punto de vista económico, necesariamente ha de orientarse hacia los siguientes puntos de vista:

1.º APROVECHAMIENTO DE DESPERDICIOS: Recuperando de todo lo que diariamente se tira aquellas materias primas necesarias y de las que nuestras reservas se encuentran esquiladas.

2.º CONCENTRACIÓN DE MINERALES: Aportando nuevos métodos físicos y químicos de concentración (flotación, magnetismo, densidades, etc.).

3.º MINERÍA PROFUNDA: Habilitando nuevas técnicas que permitan ahondar más en la corteza terrestre, para el beneficio de aquellos posibles concentrados que denuncie la prospección geológica. Quizás esta sea una de las partes más difíciles pues la mano de obra a grandes profundidades será difícilísima o imposible y todo habrá que confiarlo al automatismo.

4.º APROVECHAMIENTO DE LOS OCÉANOS: En primer término la extracción de sus aguas de todos aquellos productos disueltos y de posible aplicación (magnesio, halógenos, etc.), en segundo lugar el dragado de los fondos oceánicos en cuyo limo necesariamente tiene que haber grandes riquezas en materias primas, ya que la acción erosiva del agua, durante millones de años, y las canalizaciones urbanas, vertiendo diariamente en los ríos, originan una corriente de tierra a mar que va lavando y esquilando la corteza terrestre y en cambio enriquece la fosa oceánica.

5.º MEJORA DE LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA: Hay que aprovechar, hasta el límite, los saltos de agua, para la producción de energía eléctrica hidráulica (energía barata); es de esperar que la energía atómica, en un plazo ya breve, nos permita disponer, con sus métodos de fisión y fisión-fusión, de grandes cantidades de energía en forma aplicable a cualquier fin utilitario; y por último la energía solar, esta energía que constantemente y sin interrupción nos es dada por el Sol, a título gratuito, es necesario concentrarla y transformarla; afortunadamente, como nos ha explicado el Dr. Gutiérrez Losa, es en el silicio, elemento abundante, donde parece encontrarse las posibilidades de una pila solar productora de energía eléctrica.

El otro movimiento creador de riqueza en materia y energía, al que nos hemos referido anteriormente, es la *Revolución agrícola* y aquí sí que la palabra revolución hay que aplicarla en su más amplio sentido. La Agricul-

tura tiene que ampliarse enormemente no olvidemos que es el mejor y más barato procedimiento que la Naturaleza ha puesto en nuestras manos para fijar la energía solar, transformándola en materia, y para mantener nuestro equilibrio de oxígeno y dióxido de carbono en la atmósfera. Es necesaria una Agricultura industrial, manejada por grandes empresas de carácter internacional; que reduzca al mínimo las pérdidas catastróficas, empleando nuevas técnicas y cuidados; que pueda, con rendimiento económico, atender al cultivo no sólo de aquellas plantas necesarias para la alimentación de la Humanidad sino de enormes masas de una vegetación productora de grandes cantidades de hidratos de carbono, susceptibles, por posterior transformación industrial, de crear combustibles, tales como alcoholes e hidrocarburos ligeros, que contribuyen, siquiera sea parcialmente, a disminuir nuestro actual despilfarro de gasolinas.

Gran parte de lo que acabamos de decir puede que sea considerado por muchos como augurios y disquisiciones pesimistas, pero la realidad es que nuestra corteza terrestre se esquilma en materias primas y que nuestra energía la producimos con productos de agotamiento fácil. No podemos derrochar el capital y dejar a nuestra descendencia deudas y problemas insolubles. Es necesario que se despierten inquietudes, que los hombres de Ciencia y las Agrupaciones culturales, mediten y estudien a fondo la solución de estos problemas, para que las eutrapelias de hoy sean las realidades del mañana, para que las generaciones venideras en vez de despreciarnos por míopes nos reverencien por precabidos. No olvidemos que hay un refrán vulgar, pero no por eso menos cierto, que dice "prevenir es mejor que curar".

TERMODIFUSION EN SISTEMAS BINARIOS DE ISOTOPOS DE NEON, METANO Y MEZCLAS DE ELLOS

por

M. QUINTANILLA

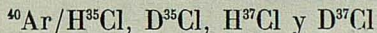
INTRODUCCION

Entre los años (1916-1917) Champman [1] y Enskog [2] separadamente dieron un gran impulso al desarrollo teórico del estudio de gases, dando el camino para obtener fórmulas que relacionan las propiedades físicas de aquellos. Partiendo de dichas fórmulas y mediante medidas macroscópicas, se pueden determinar las fuerzas de interacción que mejor predicen el comportamiento de los gases. Entre todos los fenómenos físicos macroscópicos, es la difusión térmica el que más sensible se muestra a una variación del modelo de interacción molecular y por tanto uno de los más útiles para determinar la validez de los mismos.

Una de las hipótesis de partida de la teoría anterior, es la de suponer que las moléculas interaccionan según fuerzas centrales y que no hay intercambio de energía interna. Con los resultados de la misma ha sido posible explicar multitud de fenómenos físicos, tanto para gases monoatómicos, en los cuales se cumple dicha hipótesis, como para moléculas más complejas para las cuales dicha interacción, a priori, no parece tan apropiada.

Hasta el momento todas las medidas de difusión térmica para temperaturas normales, es decir, donde no son necesarias correcciones cuánticas, se han podido aclarar con mayor o menor grado de aproximación con dicha teoría. Solamente algunos resultados presentan clara disconformidad con las predicciones teóricas, a saber:

La disminución del factor de difusión térmica, en los sistemas



(K. Clusius y Flubacher, 1958 [3], según la sucesión de masas 36, 38, 37 y 39 del clorhídrico, en contra de lo predicho teóricamente, que debería ser según la sucesión de masas 36, 37, 38 y 39.

La diferencia de la difusión térmica en los sistemas



(Becker y Dörnenburg [4] 1950, Becker y Beyrich [5] 1952), en contra de lo que dice la teoría de que tienen que ser iguales. Análogamente en los sistemas



(De Vries, Haring y Slots [6] 1956). Finalmente, la separación de las moléculas isotópico-isobáricas D_2/HT . (J. Schirdewahn [7] 1960), por difusión térmica, que no debía existir si sólo dependiese de la diferencia relativa de masas como predice la teoría. Extender este estudio de la influencia de la distribución de masa y por ende del momento de inercia en el caso del Metano, así como suministrar datos que puedan utilizarse para compararlos con la teoría es el objeto de este trabajo.

TERMODIFUSION. ELECCION DEL METODO DE TRABAJO

En una mezcla gaseosa, en la que la presión es uniforme, un gradiente de temperatura produce en general una separación de los componentes. La teoría cinética [8] predice en este caso para la corriente de difusión de uno de los componentes, en una mezcla binaria, la relación:

$$J_1 = D_{12} \rho (\text{grad } c_1 - \alpha_{12} c_1 c_2 \text{ grad } \ln T) \quad (1)$$

En el estado estacionario, cuando la difusión ordinaria (dada por el primer término del segundo miembro) contrarresta el efecto de la difusión térmica (dada por el segundo término), tenemos $-J_1 = J_2 = 0$, es decir

$$\text{grad } c_1 = \alpha_{12} c_1 c_2 \text{ grad } \ln T \quad (2)$$

e integrado

$$\ln \bar{Q} = \frac{\left(\frac{c_1}{c_2} \right)_{T_1}}{\left(\frac{c_1}{c_2} \right)_{T_2}} = \alpha_{12} \ln \frac{T_1}{T_2}; \quad T_1 > T_2 \quad (3)$$

Teniendo las letras los siguientes significados:

- c_1, c_2 concentraciones del componente 1 y 2 respectivamente
- ρ densidad
- T temperatura absoluta
- D_{12} coeficiente de difusión ordinaria para los gases 1 y 2
- α_{12} factor de difusión térmica
- $\bar{Q}$ factor de separación en el estado estacionario.

El factor de difusión térmica α_{12} , depende de los gases que forman la mezcla binaria, de la temperatura, de la concentración (excepto en el caso de moléculas isotópicas) y es prácticamente independiente de la presión, dentro de las condiciones normales.

La integración anterior (3) se ha efectuado suponiendo α_{12} independiente de la temperatura, es decir el valor determinado de α_{12} será un valor medio de los correspondientes a las temperaturas T_1 y T_2 . Para determinar valores verdaderos de α_{12} , habremos de trabajar con intervalos de temperatura lo más pequeños posibles, pero ello supone una separación menor y por tanto

mayor error en la determinación experimental del factor de separación. Esta dificultad ha quedado resuelta de dos formas: la primera de medida directa mediante el Trennschaukel [9], aparato de varias etapas en serie libres de convección; la segunda de medida indirecta mediante la columna de difusión de Clusius y Dickel [11], como queda establecido en el trabajo de K. Clusius y M. Huber [10] y se confirma en el presente. Es este último método el que aquí se utiliza.

FUNDAMENTOS DE LA MEDIDA DEL FACTOR α_{12} DE DIFUSION TERMICA CON LA COLUMNA DE CLUSIUS-DICKEL

El problema matemático planteado por la columna de difusión térmica ha sido tratado por varios autores [12], y, si bien los resultados cuantitativos teóricos dependen de las hipótesis de partida, es decir de las simplificaciones hechas para facilitar la solución matemática, los resultados cualitativos concuerdan en todos los autores.

Para dar una versión sencilla, de los parámetros que influyen en el trabajo de una columna de difusión térmica se utiliza aquí la teoría dada por Jensen [13]; adelantando que a los mismos resultados cualitativos se llega a partir de teorías más exactas.

La teoría de Jensen da, para el transporte neto J_1 de uno de los componentes en la dirección vertical Z , la expresión

$$J_1 = J_0 \left\{ c_1 c_2 - l \frac{d c_1}{d z} \right\}$$

siendo

$$J_0 = 0,59 \rho D_{12} \alpha_{12} \cdot \frac{\Delta T}{\bar{T}} \cdot \left(\frac{d}{d_0} \right) S$$

$$l = \frac{0,84 \bar{T}}{\alpha_{12} \Delta T} d_0 \left\{ \left(\frac{d}{d_0} \right)^4 + 2 \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 \right\} \quad (6)$$

$$d_0 = 7,52 \sqrt[3]{\frac{\eta D_{12} \bar{T}}{g \rho \Delta T}} \quad (7)$$

y significando

d = distancia entre la pared caliente y fría

η = viscosidad

ρ = densidad

l = longitud característica de separación, para la cual el factor de separación toma el valor e (base de los logaritmos naturales)

g = aceleración de la gravedad

S = sección de la columna.

En el estado estacionario $J_1 = -J_2 = 0$ obtendremos

$$c_1 c_2 = -l \frac{dc_1}{dz}$$

e integrando a lo largo de la columna

$$\bar{Q} = \frac{\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{\text{abajo}}}{\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{\text{arriba}}} = e^{\frac{z}{l}}$$

Z longitud de la columna, es decir:

$$\ln \bar{Q} = \frac{Z}{l} \quad (8)$$

Al efectuar la integración anterior se ha supuesto que el factor l no varía a lo largo de la columna; es decir que α_{12} no varía con la concentración, únicamente cierto en el caso de moléculas isotópicas, y que tampoco lo hace el factor d_0 .

Estas hipótesis son justificables dentro de las condiciones experimentales en que hemos operado, como se comprueba en este trabajo para el caso particular de la mezcla $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$.

El parámetro l nos da la dependencia del factor de separación de las condiciones de trabajo (temperatura y presión), de la geometría de la columna y de las características del gas. Fijando todos los parámetros y condiciones, excepto la presión, se deduce fácilmente la ley de dependencia de Q con p , sin más que tener en cuenta que $D \propto p^{-1}$, $\rho \propto p$ y $\eta \propto p^0$, pudiendo escribirse:

$$\ln \bar{Q} = \frac{a/p^2}{1 + b/p^4} \quad (9)$$

$$a = Z \frac{\Delta T}{0,84 \bar{T}} \frac{1}{d^4} (d_0^3 p^2) \alpha_{12} \quad (10)$$

$$b = \frac{2}{d^6} (d_0^6 p^4) \quad (11)$$

Teniendo en cuenta la expresión

$$d_a = 7,52 \sqrt[3]{\frac{\eta D}{\rho} \frac{\bar{T}}{g \Delta T}} = 7,52 \sqrt[3]{\frac{\eta D}{\rho} p^2 \frac{\bar{T}}{\Delta T}} \sqrt[3]{p^{-2}} \quad (12)$$

se ve que los parámetros a y b son independientes de la presión y sólo dependen de la geometría de la columna, de las características de la mezcla y de las temperaturas de las paredes caliente y fría.

Las condiciones de máximo de $\bar{Q}$ y por tanto de $\ln \bar{Q}$, se dan para un valor de la presión $p = b^{1/4}$.

El valor máximo de $\ln \bar{Q}$ viene dado, por lo tanto, mediante la fórmula

$$\ln \bar{Q}_{\max} = \frac{1}{2} \frac{a}{b^{1/2}}$$

o bien sustituyendo a y b por las expresiones (10) y (11)

$$\ln \bar{Q}_{\max} = \frac{Z \cdot \Delta T}{2,38 \cdot d \cdot \bar{T}} \alpha_{12} \quad (13)$$

pudiendo escribir por tanto

$$\alpha_{12} = F \ln \bar{Q}_{\max} \quad (14)$$

donde F es un factor característico de la geometría de la columna y de las temperaturas de trabajo, pero independiente del gas.

La presión óptima dada por $p = b^{1/4}$, variará de una mezcla a otra a causa de la dependencia entre b y las características de las especies moleculares.

Teniendo presentes las fórmulas (11) y (7), se deduce fácilmente, que:

$$b^{1/2} = p^2_{\text{óptima}} = C \frac{\eta D}{p^2} \quad (15)$$

donde C es también una constante, característica de la columna, independiente del gas.

Al trabajar en una columna determinada con temperaturas fijas, e intentar determinar el factor de termodifusión α_{12} , partiendo de las medidas de $\bar{Q}_{\max}$, nos será preciso conocer el factor F .

Esta ha sido la primera etapa de este trabajo, calibrar la columna aquí utilizada, para lo cual hemos usado gas neón.

Medido el valor de $\bar{Q}_{\max}$ y con los valores experimentales obtenidos por A. Fischer (14) para $\alpha^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ se ha determinado el valor de F . Posteriormente y para ver si F dependía de la concentración o del gas utilizado, se ha medido el sistema $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$ y calculado con la fórmula (14), la dependencia de $\alpha^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$ con la concentración. Comparados estos valores con los obtenidos por A. Fischer muestran una concordancia que asegura la validez del método aquí utilizado.

Tomando los valores de η y D para el neón, de la obra de Hirschfelder (15), y del valor experimental de la presión óptica de separación para dicho gas, hemos determinado la constante C . La fórmula (15) nos ha permitido determinar con anterioridad a cada experiencia las condiciones para las cuales $\bar{Q}$ es máximo. Ello permite efectuar la determinación del valor de $\bar{Q}_{\max}$ con un mínimo de error y con suficiente rapidez.

EXPERIMENTACION

a) *Descripción de la columna*

La columna utilizada, fig. 1, es de tubos concéntricos, cuyas dimensiones son las siguientes:

Longitud de la columna...	1490 mm
Diámetro exterior del tubo interior ...	12,0 mm
Diámetro interior del tubo exterior ...	27,4 mm
Distancia entre ambos tubos concéntricos ...	7,7 mm
Material ...	vidrio Pyrex

El tubo exterior, pared caliente, se calienta con vapor de ortodichlorobenceno (179° C). Se arrolla a la pared exterior una resistencia para compensar las pérdidas de calor y además va aislada del exterior con cordón de amianto. El tubo interior, pared fría, se refrigera con agua corriente a una temperatura de 12° C. aproximadamente.

El resto de detalles de construcción pueden apreciarse en la figura. Las llaves de toma de muestras y el cono de sujeción del tubo refringente, se protegen térmicamente arrollando tubos de plomo y haciendo pasar continuamente una corriente de agua.

La instalación completa lleva un sistema normal de alto vacío, con ello se consigue trabajar en las mejores condiciones de pureza de gases.

El manejo de gases, se efectúa con la ayuda de aire líquido e hidrógeno líquido. La alta pureza de los gases utilizados se obtiene rectificando en columnas apropiadas para cada caso, teniendo como ayuda, oxígeno y nitrógeno líquidos.

b) *Método de trabajo*

Determinada la presión óptima mediante la fórmula (15), se llena la columna con el gas mezcla problema de modo que la presión en las condiciones de trabajo supere en 100 mm Hg. a la presión óptima. Se efectúa la primera medida tomando la muestra después de cuatro horas, como mínimo, de haber puesto en funcionamiento la columna. El tiempo necesario para obtener el equilibrio dinámico para la columna es de una hora y se le da el margen de seguridad de tres horas.

Sacadas las muestras se espera que la columna adquiera la temperatura ambiente, y se procede con el mismo gas a establecer una nueva presión. Por este procedimiento se toman cinco muestras, de manera que la correspondiente a la presión óptima queda comprendido entre ellas.

La fórmula (9) $\ln \bar{Q} = \frac{a/p^2}{1 + b/p^4}$; puede escribirse en la forma

$$a \frac{p^2}{\ln \bar{Q}} = b + p^4 \quad (16)$$

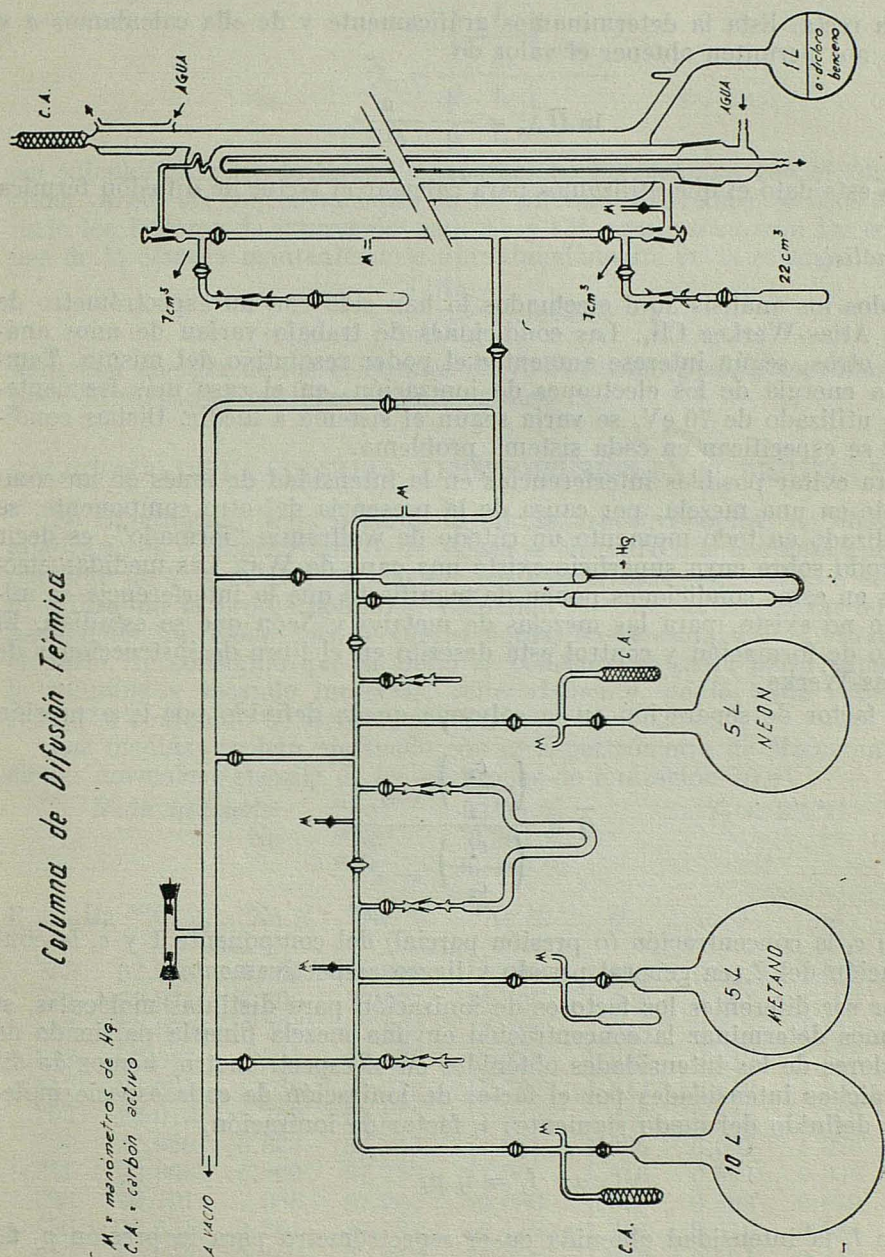


Fig. 1

que representada en una gráfica, tomando como coordenadas $\frac{p^2}{\ln Q}$ y p^4 , nos da una recta. Esta la determinamos gráficamente y de ella calculamos a y b , que nos permiten obtener el valor de

$$\ln \bar{Q}_{\max} = \frac{1}{2} \frac{a}{b^{1/2}}$$

siendo este dato el que utilizamos para calcular el factor de difusión térmica

c) *Análisis*

Todos los análisis aquí efectuados lo han sido con un espectrómetro de masas Atlas-Werke CH_4 . Las condiciones de trabajo varían de unos análisis a otros, según interese aumentar el poder resolutivo del mismo. También la energía de los electrones de ionización, en el caso más frecuentemente utilizado de 70 eV, se varía según el sistema a medir. Dichas condiciones se especifican en cada sistema problema.

Para evitar posibles interferencias en la intensidad de iones de un componente en una mezcla, por causa de la presencia del otro componente, se ha utilizado en todo momento un cátodo de wolframio "formado", es decir un cátodo sobre cuya superficie existe una capa de W_2C . Las medidas efectuadas en estas condiciones ponen de manifiesto que la interferencia es mínima o no existe, para las mezclas de metano y Neón que se estudian. El método de formación y control está descrito en el libro de instrucciones de la Atlas-Werke.

El factor de separación en la columna queda definido por la expresión

$$\bar{Q} = \frac{\left(\frac{c_1}{c_2} \right)_{\text{abajo}}}{\left(\frac{c_1}{c_2} \right)_{\text{arriba}}}$$

siendo c_1 la concentración (o presión parcial) del componente 1 y c_2 la concentración del 2, en general pesado y ligero respectivamente.

Por ser diferentes los factores de ionización para distintas moléculas, si queremos determinar la concentración en una mezcla binaria partiendo de los valores de las intensidades obtenidas en el espectrómetro, hemos de dividir dichas intensidades por el factor de ionización de cada especie molecular, definido del modo siguiente: i_j factor de ionización,

$$I_j = i_j p_j$$

siendo I_j la intensidad obtenida en el espectrómetro para la presión p_j de la especie molecular j .

Si sustituimos estos valores de p_j en la fórmula que da el factor de separación Q , vemos que es innecesario efectuar la determinación de los factores

de ionización, puesto que aparecen en el numerador y denominador, pudiendo expresar directamente Q_{12} como sigue

$$\bar{Q}_{12} = \frac{\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{\text{abajo}}}{\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{\text{arriba}}}$$

así calcularemos los factores de separación. No obstante con el fin de ver cómo varían las concentraciones en los diferentes sistemas, se han determinado los factores de ionización para Ne y CH_4 , que varían con las condiciones de la cámara manteniéndose aproximadamente en la relación

$$\frac{i(\text{Ne})}{i(\text{CH}_4)} = 0,325$$

para una energía de los electrones de 70 eV, como pudo comprobarse después de múltiples medidas experimentales.

CALIBRADO DE LA COLUMNA. TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$

Se ha utilizado Neón natural de pureza espectroscópica, no obstante al analizarlo en el Espectrómetro de Masas se encontró que contenía aproximadamente un 2 % de He; para evitar posibles errores se procedió a eliminarlo utilizando la propia columna. Llenando la columna con Neón natural y haciéndola funcionar más de cuatro horas, hasta establecer el estado estacionario, se consiguió que el Helio se concentrase en la parte superior de la columna y sacando muestras, reiteradamente, de la toma superior se redujo el contenido de Helio a un 0,2 %.

Las medidas se han efectuado con el Espectrómetro de Masas en condiciones normales; energía de los electrones de ionización 70 eV.

Neón utilizado	^{22}Ne	9,295 %	$T_i = 9,5^\circ\text{C}$
Ne	^{21}Ne	0,262 %	
	^{20}Ne	90,489 %	

P mmHg	^{20}Ne %	^{22}Ne %	^{20}Ne %	^{22}Ne %	Q	ln Q	p^4	$\frac{p^3}{\ln Q}$
	arriba		abajo					
898	92,973	6,805	88,073	11,635	1,805	0,591	1,952	2,365
884	92,971	6,800	88,077	11,635	1,806	0,591	1,831	2,289
857	93,070	6,706	87,996	11,720	1,849	0,614	1,618	2,070
843	93,047	6,731	87,979	11,731	1,843	0,612	1,513	2,011
817	93,005	6,768	87,919	11,797	1,844	0,612	1,336	1,889
792	93,019	6,759	87,865	11,843	1,855	0,618	1,179	1,758
764	92,950	6,823	87,846	11,864	1,835	0,607	1,020	1,664
731	92,805	6,960	87,753	11,955	1,816	0,597	0,856	1,550
690	92,701	7,066	87,262	12,080	1,809	0,593	0,679	1,391
650	92,531	7,241	87,584	12,115	1,768	0,570	0,534	1,283
610	92,296	7,462	87,613	12,087	1,706	0,534	0,416	1,207
600	92,298	7,460	87,718	11,984	1,690	0,526	0,388	1,184
543	92,070	7,694	87,883	11,826	1,610	0,476	0,260	1,071
506	91,790	7,970	87,974	11,738	1,537	0,230	0,197	1,034

$$a = 1,320; b = 1,168; b^{1/2} = 1,081; b^{1/4} = 1,040 \text{ Atm} = 790,4 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = \frac{1}{2} \frac{a}{b^{1/2}} = 0,611$$

Estos valores vienen representados en las gráficas 1 y 2.

Determinación del factor F

De los valores experimentales del factor de difusión térmica, medidos por A. Fischer (14), y del valor obtenido de $Q_{\max}$ en nuestra columna, deducimos para $\bar{T} = 354^\circ \text{K}$

$$F = \frac{\alpha(^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne})}{\ln Q_{\max} (^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne})} = \frac{0,0270}{0,611} = 0,0442$$

El valor de F depende de la temperatura media $\bar{T}$ y de las temperaturas de las paredes caliente y fría; esta dependencia puede expresarse teniendo presente (13) por la ecuación

$$F = f \frac{\bar{T}}{\Delta T}$$

donde f es una constante característica de la columna.

La temperatura media $\bar{T}$ la definimos, siguiendo a Harrison Brown (16), como

$$\bar{T} = \frac{T_c T_f}{T_c - T_f} \ln \frac{T_c}{T_f}$$

que representa la temperatura media para el efecto de la difusión térmica si se supone que el factor de termodifusión α_{12} varía linealmente con la inversa de la temperatura absoluta; suposición aceptable para intervalos pequeños de temperatura, como ocurre en nuestro caso.

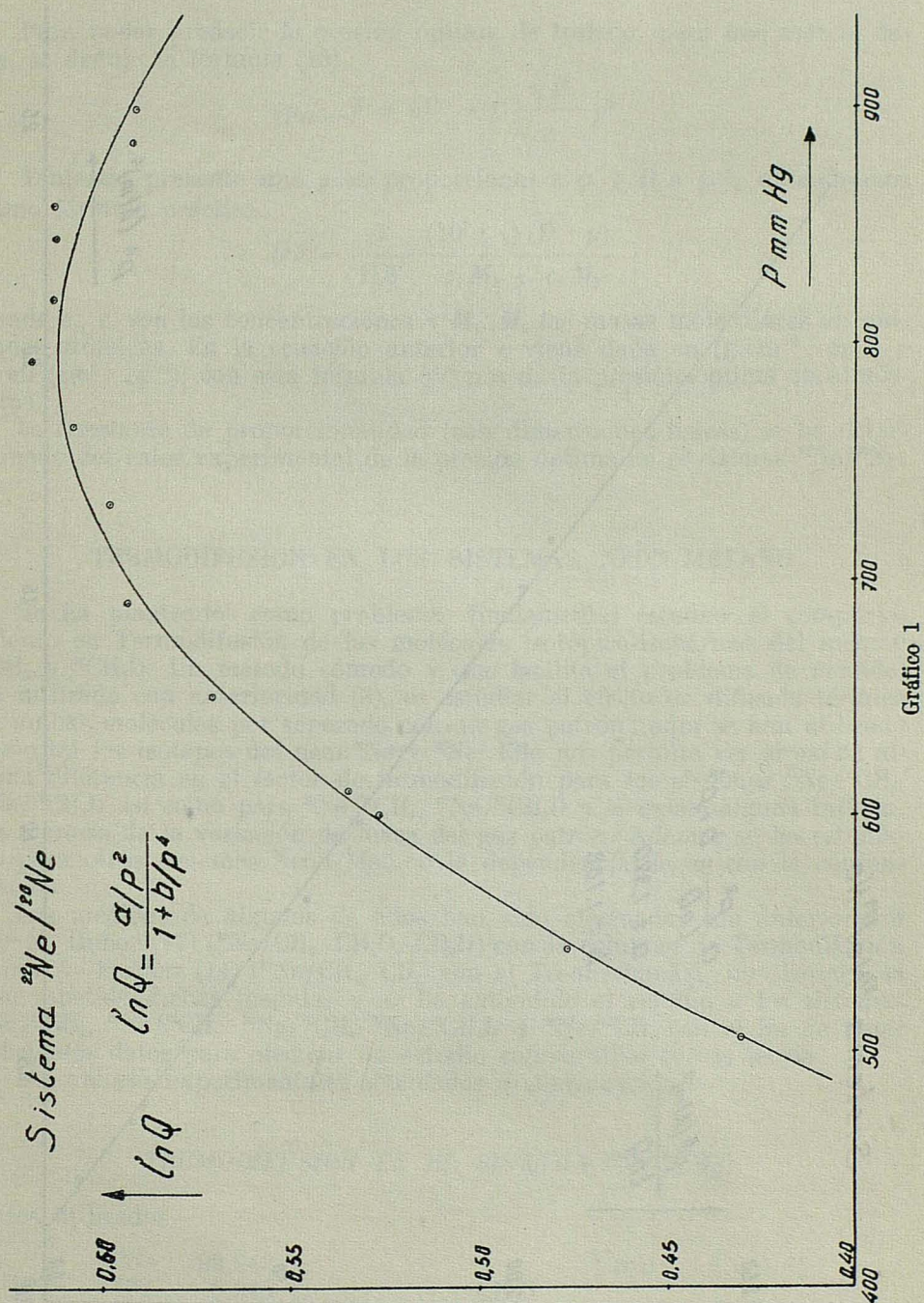
El número de etapas simples a que equivale una columna, se define como

$$n = \frac{\ln Q_{\max}}{\ln Q_{\text{etapa simple}}}$$

donde ambos factores de separación se refieren al mismo sistema de gases y con las mismas temperaturas de las paredes fría y caliente. de la ecuación (3) y de la (14), deducimos para nuestra columna,

$$n = \frac{\alpha_{12}}{F} \frac{1}{\alpha_{12} \ln \frac{T_{\text{cal.}}}{T_{\text{fría}}}} = 49 \text{ etapas}$$

habiendo tenido presente el valor de F deducido experimentalmente.



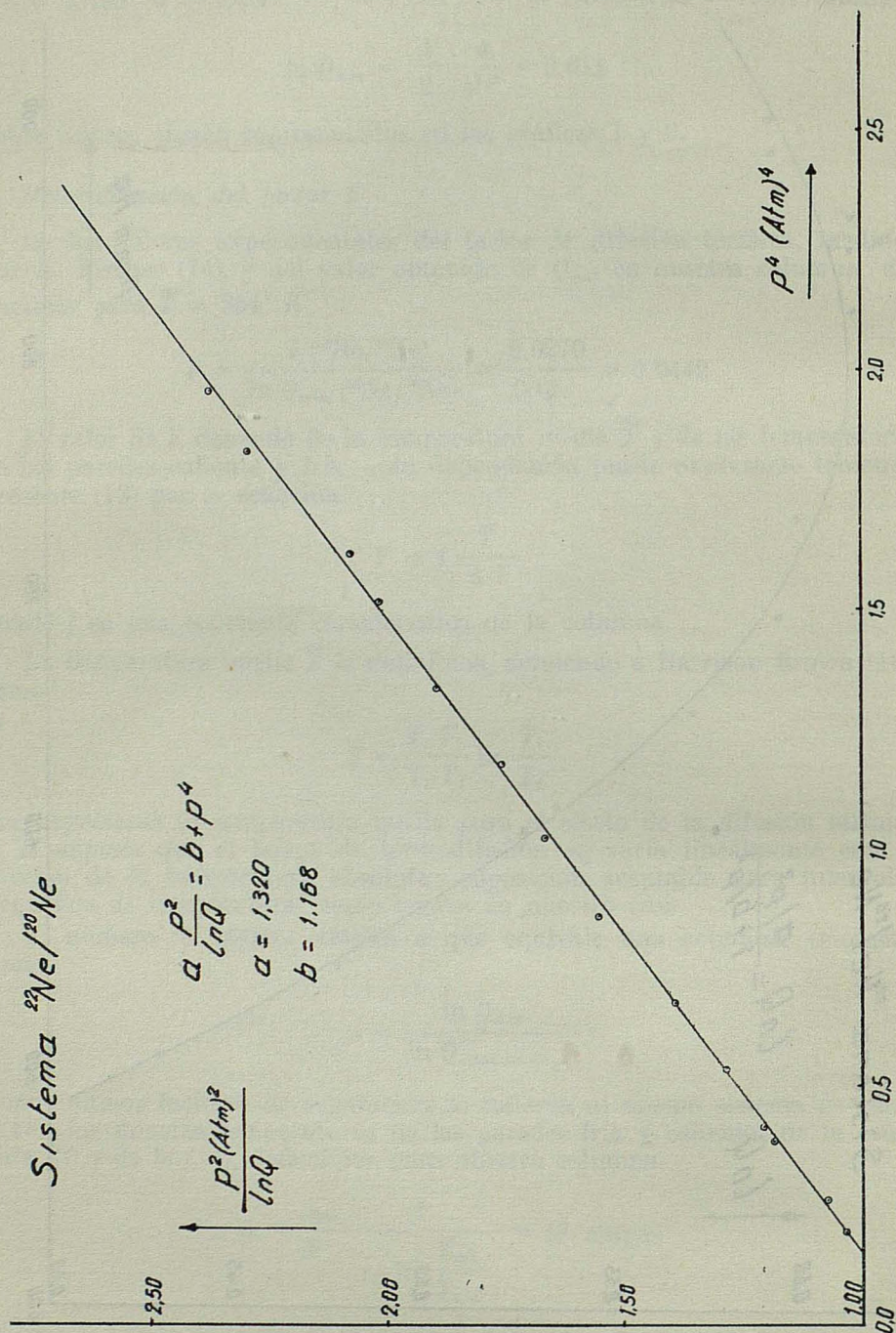


Gráfico 2

Determinación del factor C

Para poder predecir la presión óptima de trabajo, para una mezcla dada, se dedujo la fórmula (15)

$$(p_{\text{optima}})^2 = b^{1/2} = C \frac{\eta D}{\rho} p^2$$

Teniendo presente que ρ es proporcional a p y D a p^{-1} , obtendremos como fórmula práctica.

$$b^{1/2} = \frac{1}{118} \frac{(10^7 \cdot \eta) (D \cdot p)}{c_1 M_1 + c_2 M_2}$$

donde c_1 , c_2 son las concentraciones y M_1 , M_2 las masas moleculares en unidades atómicas. En la ecuación anterior η viene dada en $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sg}^{-1})$ y D en $(\text{cm}^2 \cdot \text{sg}^{-1})$, con esta fórmula $b^{1/4}$ nos da la presión óptima en atmósferas.

La constante de proporcionalidad (con dimensiones físicas) se ha determinado del valor experimental de la presión óptima en el sistema $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$.

TERMODIFUSION EN LOS SISTEMAS NEON/METANO

Se ha planteado como problema fundamental estudiar el comportamiento en Termodifusión de las moléculas isotópico-isobáricas del metano $^{13}\text{CH}_4$ y $^{12}\text{CH}_3\text{D}$. Un método cómodo y que facilita el problema de medida, ya utilizado con anterioridad (3), es estudiar el efecto de difusión térmica de ambas moléculas por separado con un gas patrón; aquí se han utilizado como tal los isótopos del neon ^{20}Ne y ^{22}Ne . Ello nos permite ver si existe alguna diferencia en el factor de termodifusión para los sistemas $^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$, $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ así como para $^{22}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$, $^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ y si existe alguna influencia a causa de la variación de masa del gas patrón. Además se ha estudiado para otros sistemas Neon/Metano la dependencia de α_{12} con la concentración.

Las medidas de algunos de ellos han sido efectuadas con anterioridad por M. Huber (17) ($^{20}\text{Ne}/\text{CH}_4$, CH_3D , CD_3H) con la columna de Termodifusión y por A. Fischer (14) ($^{20}\text{Ne}/\text{CH}_4$, CD_4) con el Trennschaukel, no obstante se han repetido dichas medidas y se ha extendido el estudio a los sistemas $^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$, $^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_4$, $^{22}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$, $^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ y $^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$ con el fin de tener suficientes datos para efectuar un estudio comparativo con la teoría.

Los valores experimentales son dados a continuación.

TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$

Gases utilizados

^{20}Ne	^{20}Ne	99,948 %	CH_3D	$^{13}\text{CH}_3\text{D}$	1,097 %
	^{21}Ne	0,045 %		$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	98,903 %
	^{22}Ne	0,007 %			

Las medidas se han efectuado con el Espectrómetro de Masas en condiciones normales; energía de los electrones de ionización 70 eV.

Dado que no solamente se ionizan las moléculas de metano para esta energía, sino que aparecen los radicales correspondientes a perder los diferentes átomos de hidrógeno y de deuterio, hay que efectuar una corrección de la aportación al pico de masa M (17), a causa del pico $^{13}\text{CH}_3\text{D}$, para que la intensidad obtenida sea representativa de la presión parcial de las moléculas $^{12}\text{CH}_3\text{D}$. Se ha efectuado esta corrección en todas las medidas.

Valores experimentales en el sistema $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$

Concentración ^{20}Ne 10,83 %, $T_f = 11,5^\circ \text{C}$
10,98 %, $T_f = 10,2^\circ \text{C}$

$a = 0,208$; $b = 0,125$; $b^{1/2} = 0,354$; $b^{1/4} = 0,595$ At. = 452,2 mmHg

$\ln Q_{\max} = 0,2944$

Concentración ^{20}Ne 35,17 %, $T_f = 11,1^\circ \text{C}$
34,99 %, $T_f = 9,8^\circ \text{C}$

$a = 0,295$; $b = 0,186$; $b^{1/2} = 0,432$; $b^{1/4} = 0,657$ At = 499,5 mmHg

$\ln Q_{\max} = 0,3421$

Concentración ^{20}Ne 55,13 %, $T_f = 10,5^\circ \text{C}$

$a = 0,414$; $b = 0,275$; $b^{1/2} = 0,525$; $b^{1/4} = 0,725$ At = 551 mmHg

$\ln Q_{\max} = 0,395$

Concentración ^{20}Ne 73,77 %, $T_f = 10,1^\circ \text{C}$

$a = 0,567$; $b = 0,391$; $b^{1/2} = 0,625$; $b^{1/4} = 0,790$ At = 600 mmHg

$\ln Q_{\max} = 0,453$

Concentración ^{20}Ne 92,04 %, $T_f = 10,2^\circ \text{C}$

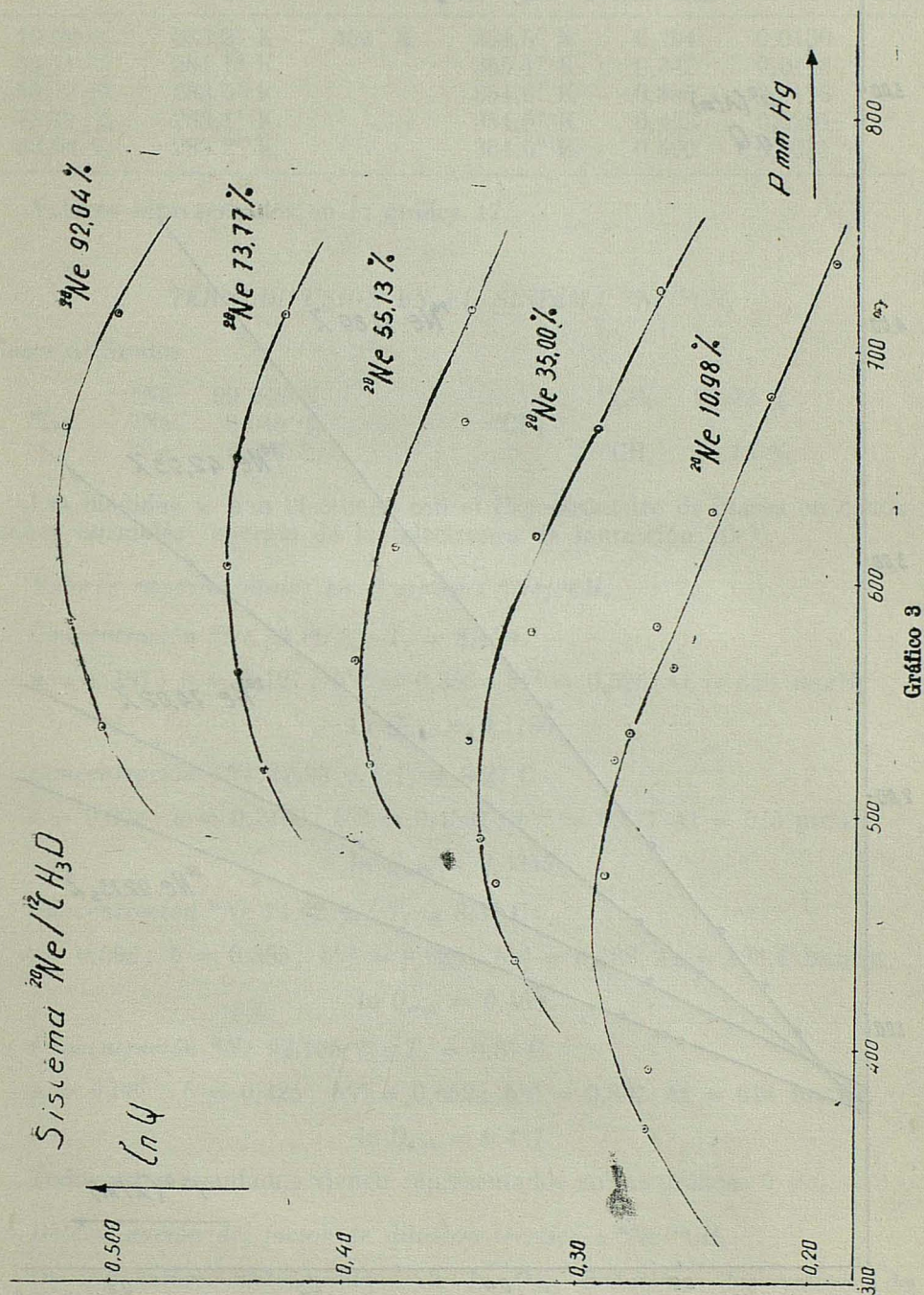
$a = 0,692$; $b = 0,442$; $b^{1/2} = 0,665$; $b^{1/4} = 0,815$ At = 619,5 mmHg

$\ln Q_{\max} = 0,520$

Todos estos resultados vienen representados en las gráficas 3 y 4.

Determinación del factor de difusión térmica α $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$.

De los valores determinados de $\ln Q_{\max}$ y por el método expuesto deducimos los valores de α $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ para las diferentes concentraciones, cuyos resultados son:



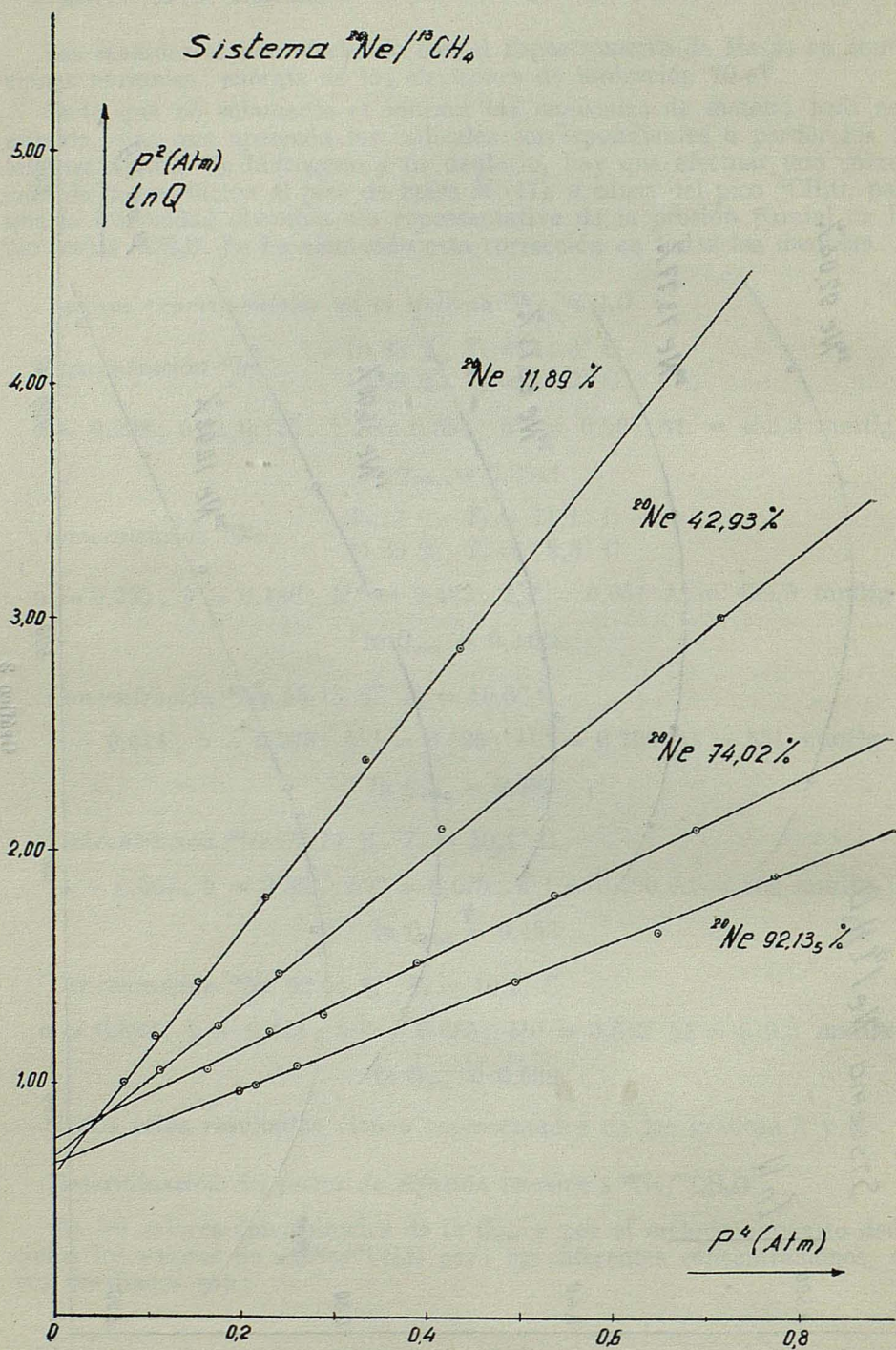


Gráfico 4

^{20}Ne	$T_{\text{fría}}$	$T_{\text{cal.}}$	$\bar{T}$	$\ln Q_{\text{max}}$	$\alpha^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$
10,90 %	283,2° K	452° K	354,5° K	0,294	0,0130
35,17 %	284,1° K		355,1° K	0,342	0,0153
55,13 %	283,5° K		354,6° K	0,395	0,0176
73,77 %	283,1° K		354,5° K	0,453	0,0201
92,04 %	283,2° K		354,5° K	0,520	0,0231

Valores representados en la gráfica 17.

TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$

Gases utilizados

^{20}Ne	^{20}Ne 99,948 %	$^{13}\text{CH}_4$ 99,22 %
	^{21}Ne 0,045 %	$^{13}\text{CH}_4$
	^{22}Ne 0,007 %	$^{12}\text{CH}_4$ 0,78 %

Las medidas se han efectuado con el Espectrómetro de Masas en condiciones normales; energía de los electrones de ionización 70eV.

Valores experimentales en el sistema $^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$

Concentración ^{20}Ne 11,89 %; $T_f = 8,4^\circ \text{C}$

$a = 0,197$; $b = 0,127$; $b^{1/2} = 0,356$; $b^{1/4} = 0,596$ At = 453 mmHg

$\ln Q_{\text{max}} = 0,2765$

Concentración ^{20}Ne 42,93 %; $T_f = 8,2^\circ \text{C}$

$a = 0,308$; $b = 0,2108$; $b^{1/2} = 0,4591$; $b^{1/4} = 0,677$ At = 515 mmHg

$\ln Q_{\text{max}} = 0,3355$

Concentración ^{20}Ne 74,02 %; $T_f = 8,3^\circ \text{C}$

$a = 0,508$; $b = 0,385$; $b^{1/2} = 0,620$; $b^{1/4} = 0,788$ At = 598,6 mmHg

$\ln Q_{\text{max}} = 0,409$

Concentración ^{20}Ne 92,135 %; $T_f = 8,3^\circ \text{C}$

$a = 0,635$; $b = 0,425$; $b^{1/2} = 0,652$; $b^{1/4} = 0,807$ At = 614 mmHg

$\ln Q_{\text{max}} = 0,487$

Todos estos resultados vienen representados en las gráficas 5 y 6.

Determinación del factor de difusión térmica $\alpha^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$

De los valores determinados de $\ln Q_{\text{max}}$ deducimos los valores de $\alpha^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$ para las diferentes concentraciones, cuyos resultados son:

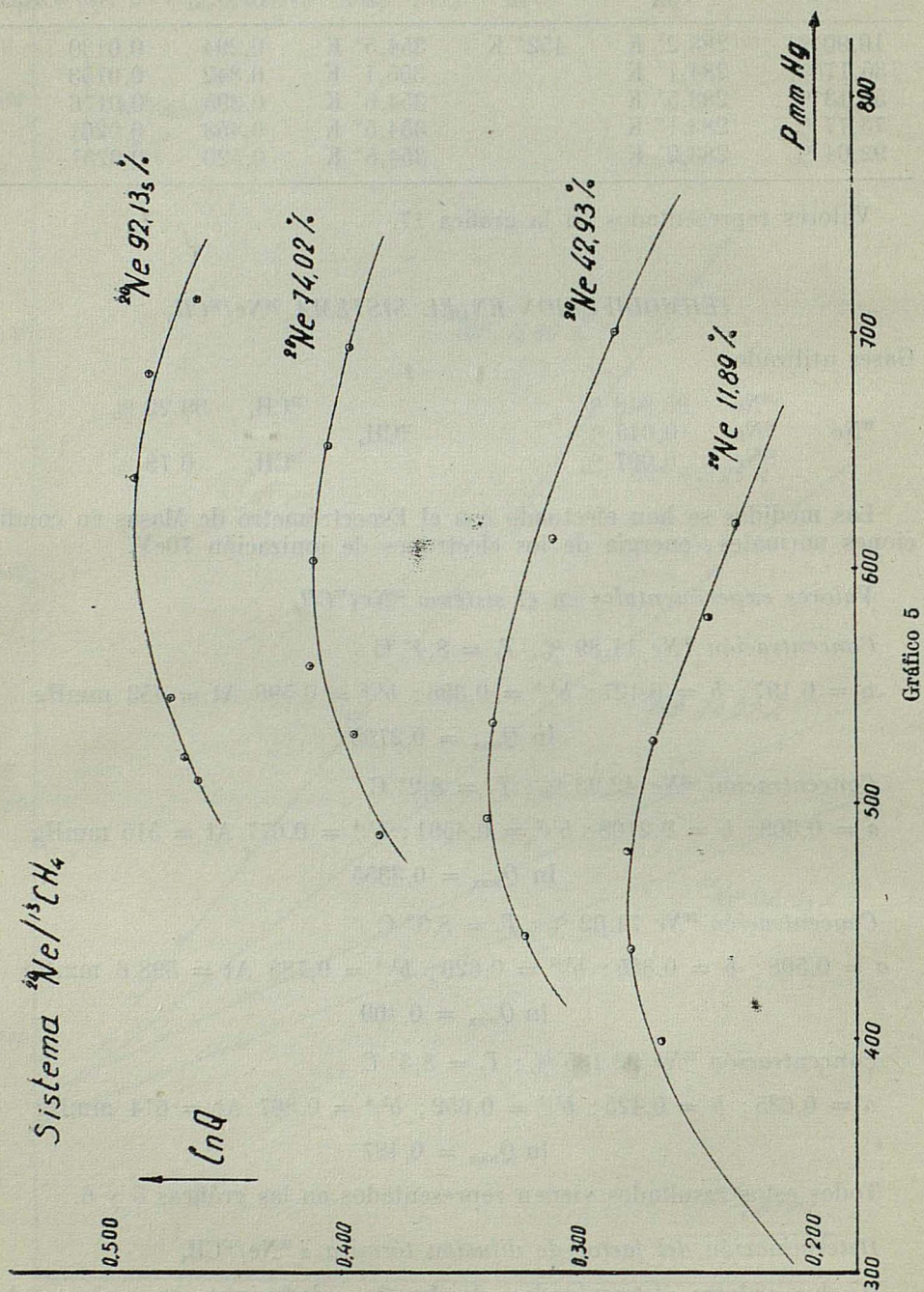


Gráfico 5

Sistema $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$

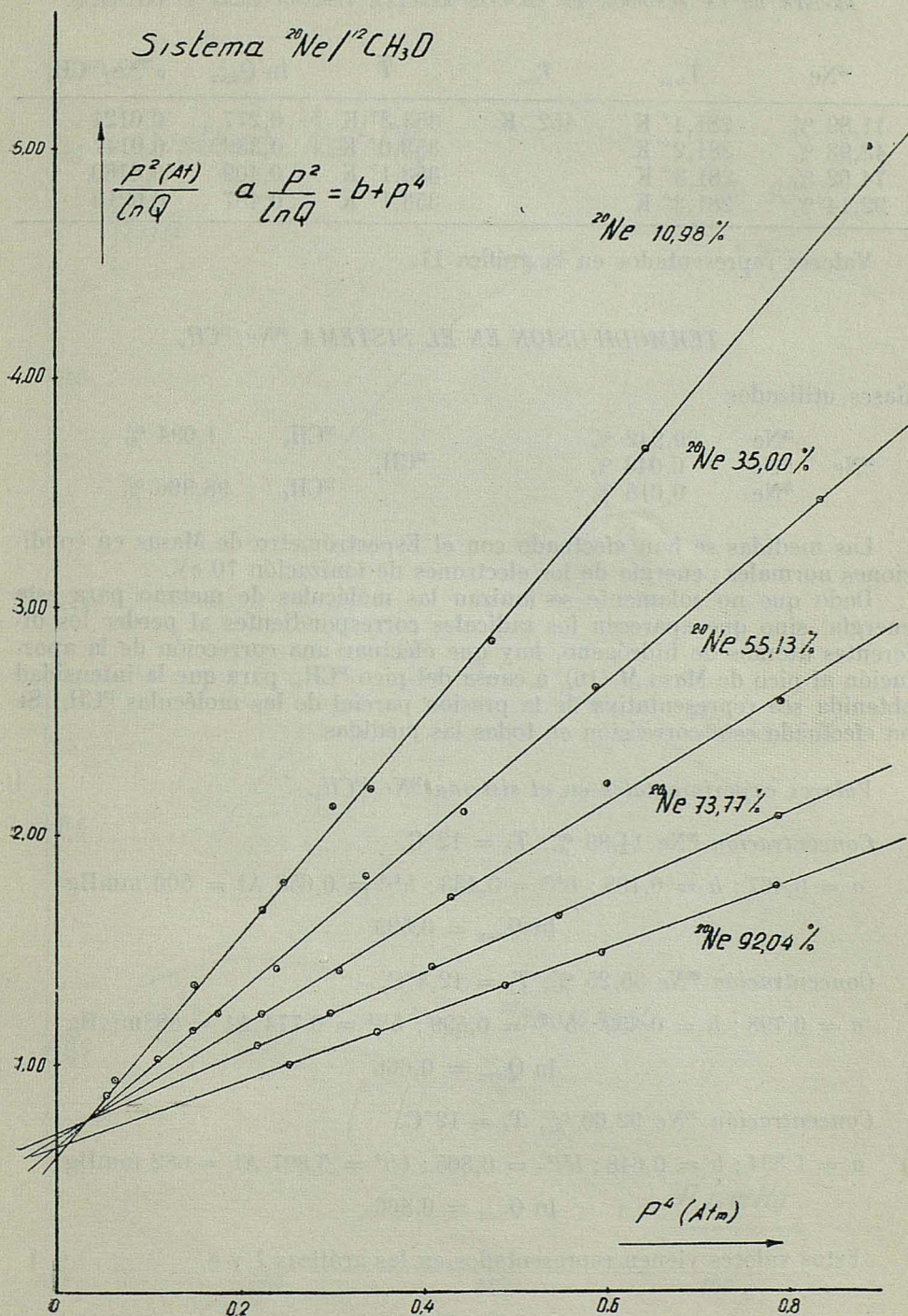


Gráfico 6

^{20}Ne	T_{fria}	$T_{\text{cal.}}$	$\bar{T}$	$\ln Q_{\text{max}}$	$\alpha^{20}\text{Ne}/^{31}\text{CH}_4$
11,89 %	281,4° K	452° K	353,2° K	0,277	0,0121
42,93 %	281,2° K		353,0° K	0,336	0,0147
74,02 %	281,3° K		353,1° K	0,409	0,0180
92,14 %	281,3° K		353,1° K	0,487	0,0213

Valores representados en la gráfica 17.

TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_4$

Gases utilizados

	^{20}Ne	99,942 %		$^{13}\text{CH}_4$	1,094 %
^{20}Ne	^{21}Ne	0,043 %	$^{12}\text{CH}_4$		
	^{22}Ne	0,015 %		$^{12}\text{CH}_4$	98,906 %

Las medidas se han efectuado con el Espectrómetro de Masas en condiciones normales; energía de los electrones de ionización 70 eV.

Dado que no solamente se ionizan las moléculas de metano para esta energía, sino que aparecen los radicales correspondientes al perder los diferentes átomos de hidrógeno, hay que efectuar una corrección de la aportación al pico de Masa M (16), a causa del pico $^{13}\text{CH}_3$, para que la intensidad obtenida sea representativa de la presión parcial de las moléculas $^{12}\text{CH}_4$. Se ha efectuado esta corrección en todas las medidas.

Valores experimentales en el sistema $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_4$.

Concentración ^{20}Ne 14,85 %, $T_f = 12^\circ\text{C}$.

$$a = 0,467; b = 0,188; b^{1/2} = 0,433; b^{1/4} = 0,658 \text{ At} = 500 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\text{max}} = 0,539$$

Concentración ^{20}Ne 55,25 %, $T_f = 12,3^\circ\text{C}$.

$$a = 0,798; b = 0,359; b^{1/2} = 0,599; b^{1/4} = 0,774 \text{ At} = 588 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\text{max}} = 0,666$$

Concentración ^{20}Ne 92,00 %, $T_f = 12^\circ\text{C}$.

$$a = 1,394; b = 0,648; b^{1/2} = 0,805; b^{1/4} = 0,897 \text{ At} = 682 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\text{max}} = 0,866$$

Estos valores vienen representados en las gráficas 7 y 8.

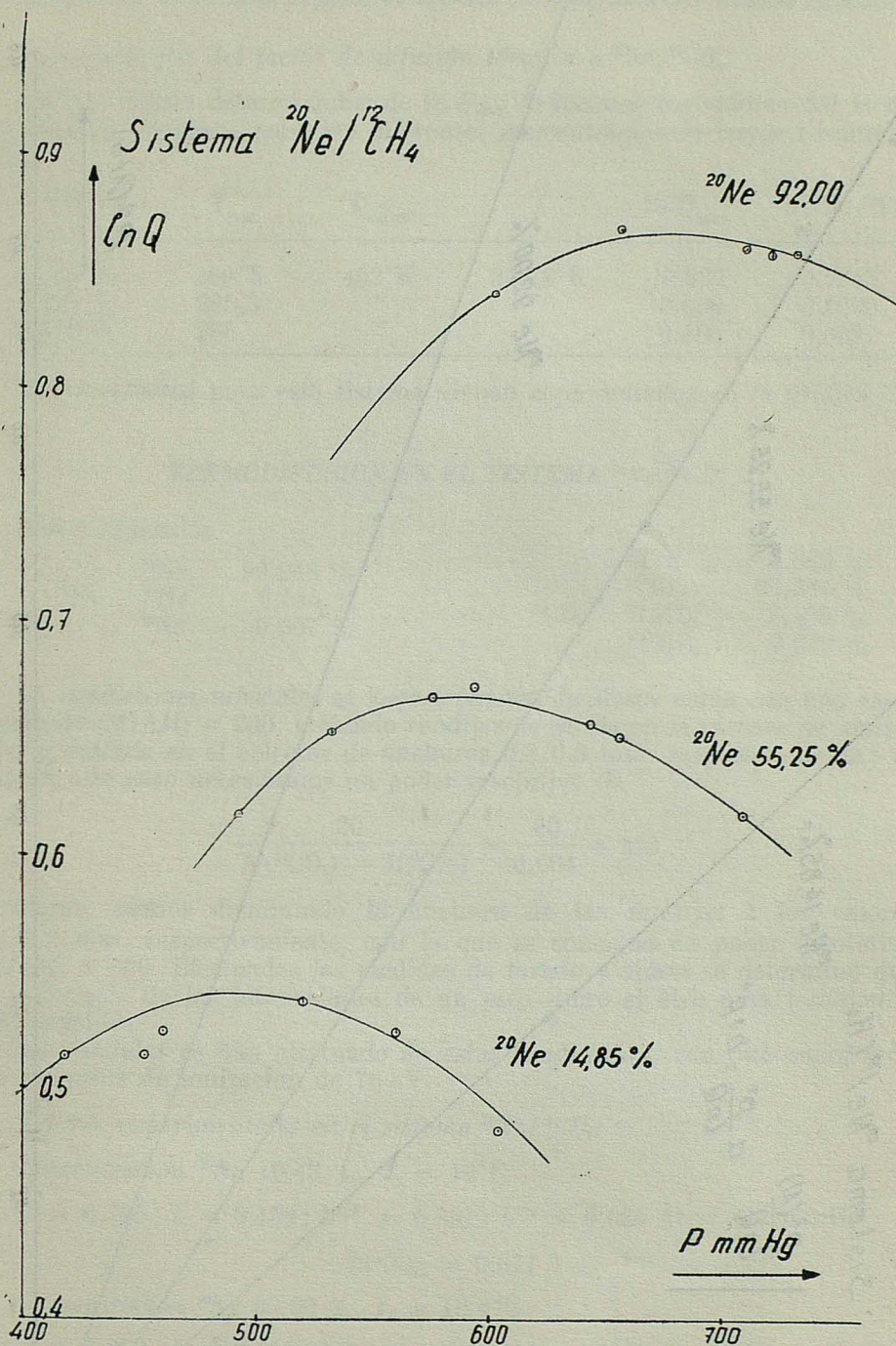


Gráfico 7

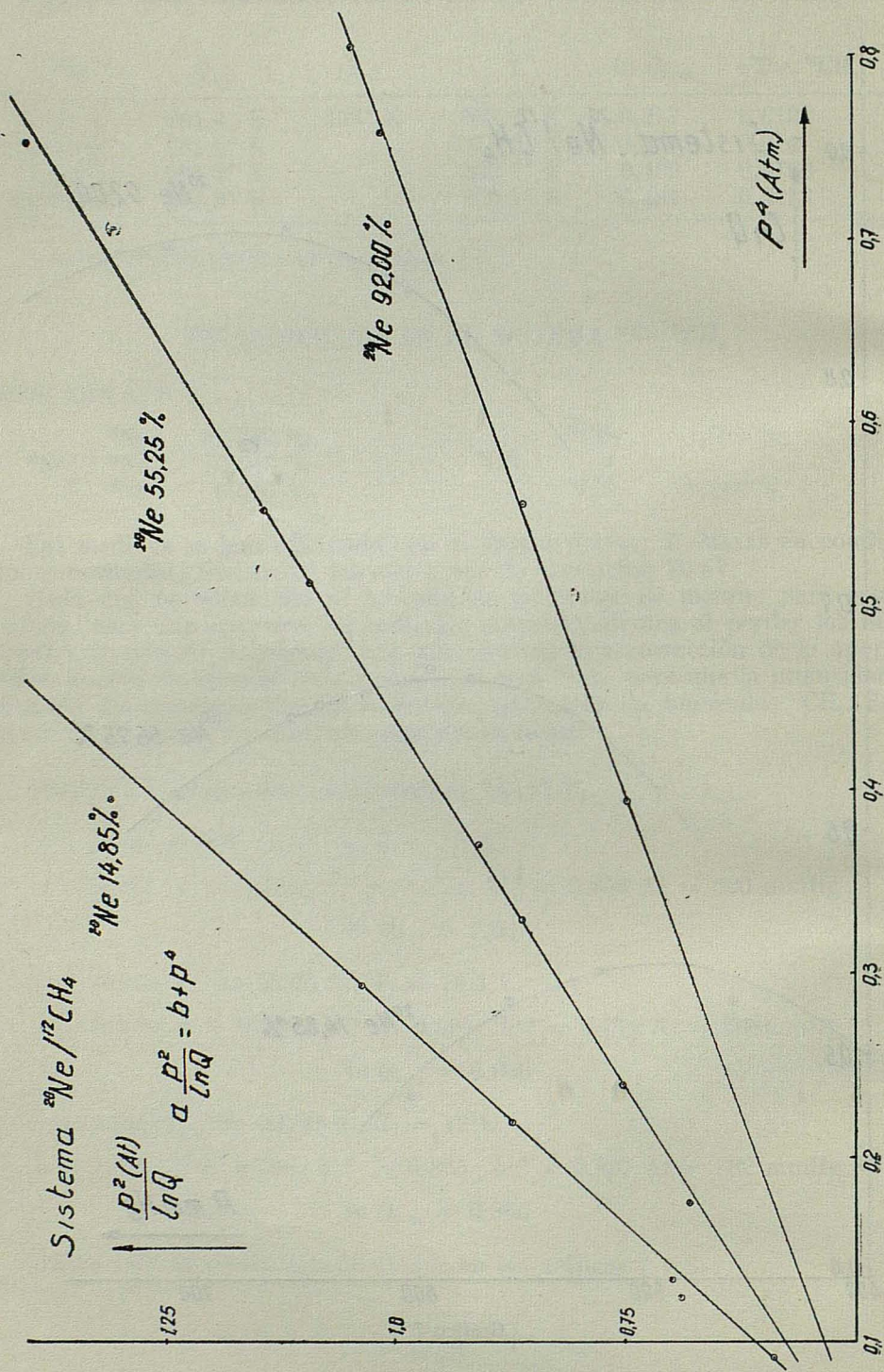


Gráfico 8

Determinación del factor de difusión térmica α $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_4$.

De los valores determinados de $\ln Q_{\max}$ deducimos los valores del factor de difusión Térmica, para las diferentes concentraciones, cuyos resultados son:

^{20}Ne	$T_{\text{fría}}$	T_{caliente}	$\bar{T}$	$\ln Q_{\max}$	α $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_4$
14,85 %	285 °K	452 °K	355,8 °K	0,539	0,0243
55,25 %	285,3	"	"	0,666	0,0302
92,00 %	285	"	"	0,866	0,0391

Los resultados para este sistema vienen representados en la gráfica 17.

 TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$

Gases utilizados

^{20}Ne	99,948 %	$^{13}\text{CD}_4$	1,060 %
^{21}Ne	0,045 %	$^{12}\text{CD}_4$	96,287 %
^{22}Ne	0,007 %	$^{12}\text{CD}_4$	$^{13}\text{CHD}_3$ 2,625 %
			$^{12}\text{CHD}_3$ 0,029 %

En condiciones normales el Espectrómetro de Masas actúa con una resolución de $(M/\Delta M) = 200$, teniendo rendijas de salida en la cámara de ionización y entrada en el colector de anchuras 0,3/0,9 mm. respectivamente; ya que en este caso necesitamos un poder resolutivo de

$$\frac{20}{M(^{12}\text{CD}_4) - M(^{20}\text{Ne})} = \frac{20}{0,064} = 313$$

o mayor, hemos disminuido la anchura de las rendijas a los valores 0,1/0,3 mm. respectivamente, con lo que se consigue un poder resolutivo $(M/\Delta M) = 600$. Efectuadas las medidas de tarado y ajuste se determinó que la influencia de las intensidades de un pico sobre el otro eran totalmente inapreciables.

Las medidas se han efectuado en estas condiciones, con una energía de los electrons de ionización de 70 eV.

Valores experimentales en el sistema $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$.

Concentración ^{20}Ne 10,49 %, $T_f = 10^\circ\text{C}$.

$$a = 0,295; b = 0,153; b^{1/2} = 0,391; b^{1/4} = 0,625 \text{ At} = 475 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,377$$

Concentración ^{20}Ne 30,00 %, $T_f = 10,4^\circ\text{C}$.

$$a = 0,358; b = 0,190; b^{1/2} = 0,436; b^{1/4} = 0,660 \text{ At} = 502 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,411$$

Concentración ^{20}Ne 49.93 %, $T_f = 10,8^\circ\text{C}$.

$$a = 0,396; b = 0,202; b^{1/2} = 0,449; b^{1/4} = 0,670 \text{ At} = 509 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,440$$

Concentración ^{20}Ne 70.16 %, $T_f = 11^\circ\text{C}$.

$$a = 0,600; b = 0,360; b^{1/2} = 0,600; b^{1/4} = 0,775 \text{ At} = 589 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,500$$

Concentración ^{20}Ne 92.01 %, $T_f = 11,4^\circ\text{C}$.

$$a = 0,800; b = 0,500; b^{1/2} = 0,707; b^{1/4} = 0,841 \text{ At} = 639 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,566$$

Determinación del factor de difusión Térmica α $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$.

De los valores determinados de $\ln Q_{\max}$ deducimos los del factor de difusión Térmica, para las diferentes concentraciones, cuyos resultados son:

^{20}Ne	$T_{\text{fría}}$	T_{caliente}	$\bar{T}$	$\ln Q_{\max}$ $^{12}\text{CD}_4/^{20}\text{Ne}$	α $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$
10,49	283,0°K	452°K	354,4°K	0,377	— 0,0168
30,00	283,4	"	354,7	0,411	— 0,0183
49,93	283,8	"	354,6	0,440	— 0,0197
70,16	284	"	355,1	0,500	— 0,0223
92,01	284	"	355,1	0,566	— 0,0253

Los resultados de este sistema vienen representados en las gráficas 9, 10 y 17.

TERMODIFUSION DEL SISTEMA $^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$

Gases utilizados

^{22}Ne	^{22}Ne	98,669 %	$^{13}\text{CH}_3\text{D}$	1,097 %
	^{21}Ne	0,537 %	$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	
	^{20}Ne	0,794 %	$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	98,903 %

Las medidas se han efectuado con el Espectrómetro de Masas en condiciones normales; energía de los electrones de ionización 70 eV.

Se han efectuado análogas correcciones a las que se hicieron en el sistema $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$.

Valores experimentales en el sistema $^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$.

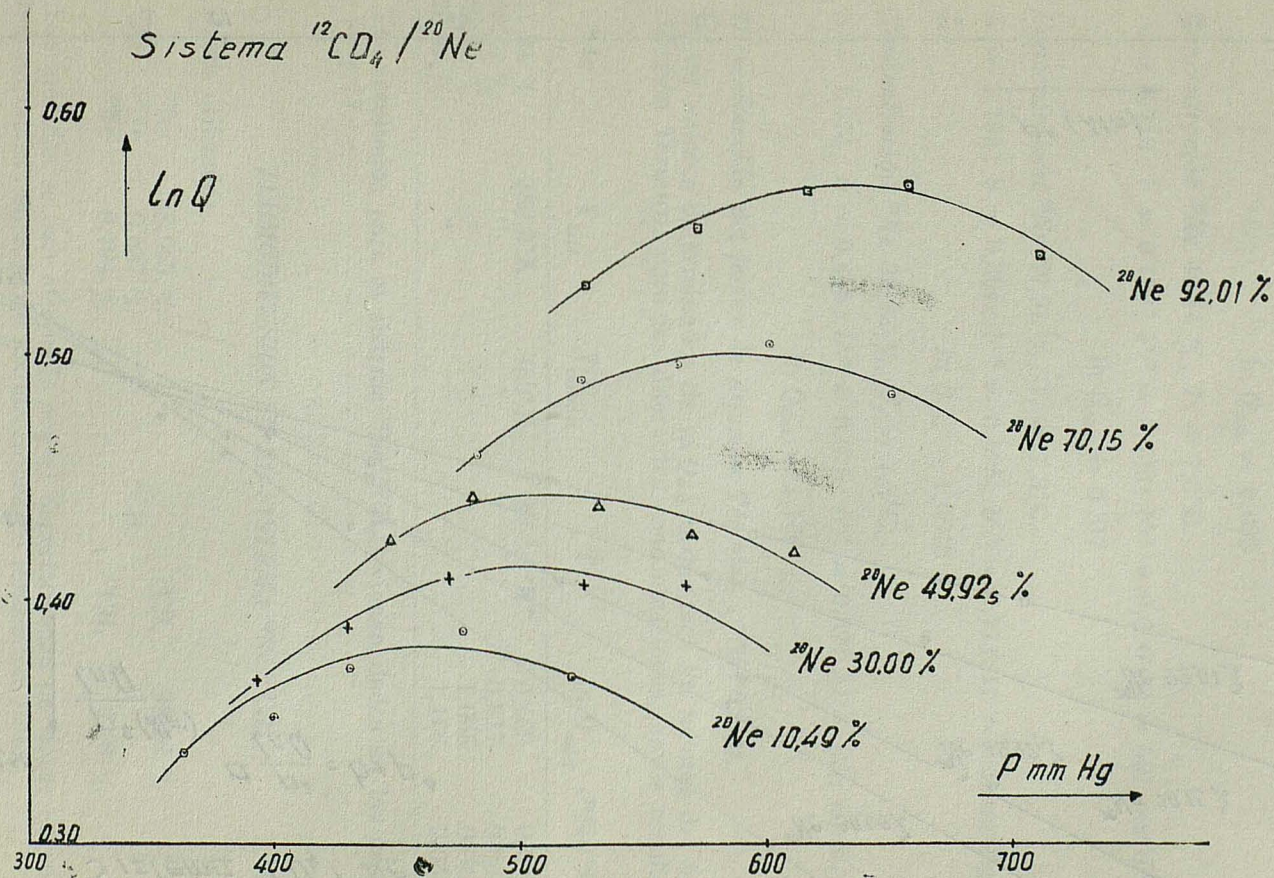
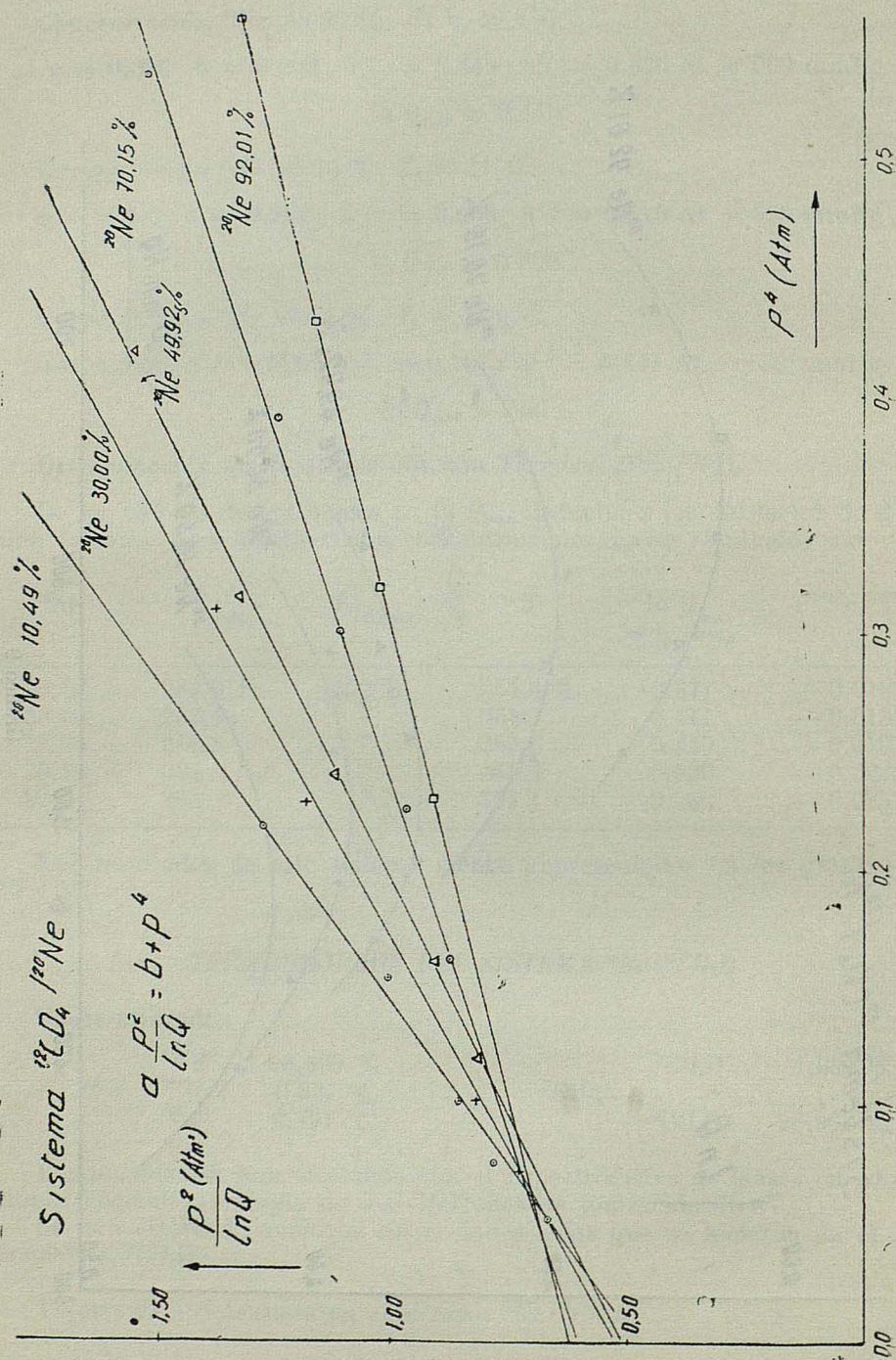


Gráfico 9



Concentración ^{22}Ne 11,21 %, $T_f = 7,3^\circ$.

$$a = 0,480; b = 0,118; b^{1/2} = 0,344; b^{1/4} = 0,586 \text{ At} = 445 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,699$$

Concentración ^{22}Ne 40,14 %, $T_f = 7,3^\circ\text{C}$.

$$a = 0,713; b = 0,190; b^{1/2} = 0,436; b^{1/4} = 0,660 \text{ At} = 501 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,817$$

Concentración ^{22}Ne 69,91 %, $T_f = 7,3^\circ\text{C}$.

$$a = 1,195; b = 0,354; b^{1/2} = 0,595; b^{1/4} = 0,771 \text{ At} = 586 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 1,0046$$

Concentración ^{22}Ne 92,02 %, $T_f = 7,3^\circ\text{C}$.

$$a = 1,574; b = 0,455; b^{1/2} = 0,675; b^{1/4} = 0,821 \text{ At} = 624 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 1,166$$

Determinación del factor de difusión Térmica $\alpha^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$.

De los valores determinados de $\ln Q_{\max}$ deducimos los valores del factor de difusión Térmica, para las diferentes concentraciones, cuyos resultados son:

^{22}Ne	$T_{\text{fría}}$	T_{caliente}	$\bar{T}$	$\ln Q_{\max}$	$\alpha^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$
11,21 %	280,3°K	452°K	352,5°K	0,699	0,0302
40,14 %	"	"	"	0,817	0,0354
69,91 %	"	"	"	1,005	0,0437
92,02 %	"	"	"	1,166	0,0506

Los resultados para el sistema $^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ vienen dados en las gráficas 11, 12 y 17.

TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{22}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$

Gases utilizados

^{22}Ne	^{22}Ne	98,669 %	$^{13}\text{CH}_4$	$^{13}\text{CH}_4$	99,22 %
	^{21}Ne	0,537 %		$^{12}\text{CH}_4$	0,78 %
	^{20}Ne	0,794 %			

Las medidas se han efectuado con el Espectrómetro de Masas en condiciones normales; energía de los electrones de ionización 70 eV.

Valores experimentales en el sistema $^{22}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$.

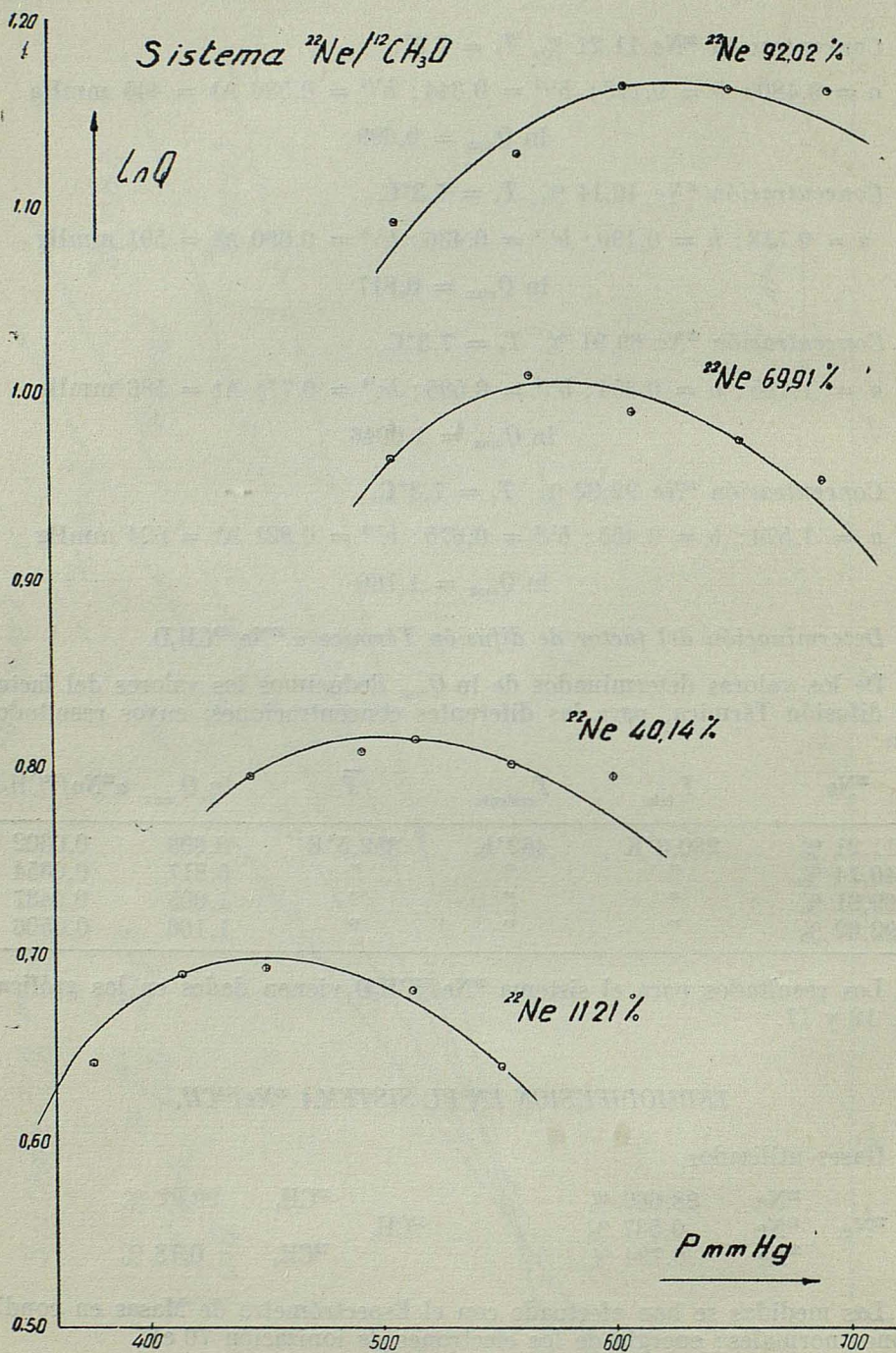


Gráfico 11

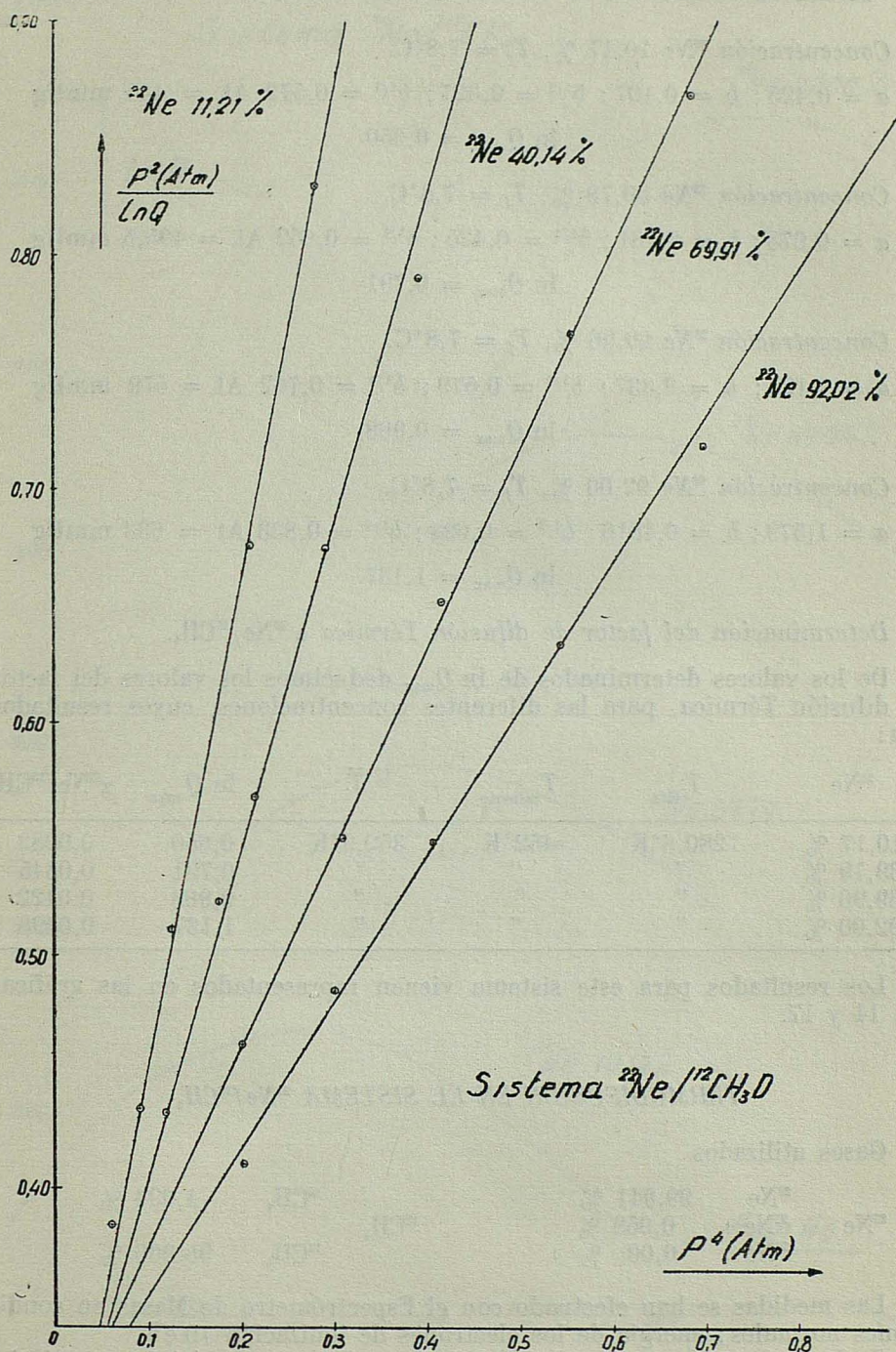


Grafico 12

Concentración ^{22}Ne 10,17 %, $T_f = 7,8^\circ\text{C}$.

$a = 0,425$; $b = 0,107$; $b^{1/2} = 0,327$; $b^{1/4} = 0,572$ At = 435 mmHg

$$\ln Q_{\max} = 0,650$$

Concentración ^{22}Ne 39,79 %, $T_f = 7,8^\circ\text{C}$.

$a = 0,673$; $b = 0,181$; $b^{1/2} = 0,425$; $b^{1/4} = 0,652$ At = 495,5 mmHg

$$\ln Q_{\max} = 0,791$$

Concentración ^{22}Ne 69,96 %, $T_f = 7,8^\circ\text{C}$.

$a = 1,125$; $b = 0,337$; $b^{1/2} = 0,579$; $b^{1/4} = 0,762$ At = 579 mmHg

$$\ln Q_{\max} = 0,968$$

Concentración ^{22}Ne 92,00 %, $T_f = 7,8^\circ\text{C}$.

$a = 1,579$; $b = 0,4816$; $b^{1/2} = 0,694$; $b^{1/4} = 0,833$ At = 633 mmHg

$$\ln Q_{\max} = 1,137$$

Determinación del factor de difusión Térmica $\alpha^{22}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$.

De los valores determinados de $\ln Q_{\max}$ deducimos los valores del factor de difusión Térmica, para las diferentes concentraciones, cuyos resultados son:

^{22}Ne	$T_{\text{fría}}$	T_{caliente}	$\bar{T}$	$\ln Q_{\max}$	$\alpha^{22}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$
10,17 %	280,8°K	452°K	352,9°K	0,650	0,0283
39,79 %	"	"	"	0,791	0,0345
69,96 %	"	"	"	0,968	0,0422
92,00 %	"	"	"	1,137	0,0496

Los resultados para este sistema vienen representados en las gráficas 13, 14 y 17.

TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{22}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$

Gases utilizados

^{22}Ne	^{22}Ne	99,941 %	$^{13}\text{CH}_4$	$^{13}\text{CH}_4$	1,094 %
	^{21}Ne	0,059 %		$^{12}\text{CH}_4$	
	^{20}Ne	0,00 %		$^{13}\text{CH}_4$	98,906 %

Las medidas se han efectuado con el Espectrómetro de Masas en condiciones normales; energía de los electrones de ionización 70 eV.

Se han efectuado análogas correcciones a las que se hicieron en el sistema $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_4$.

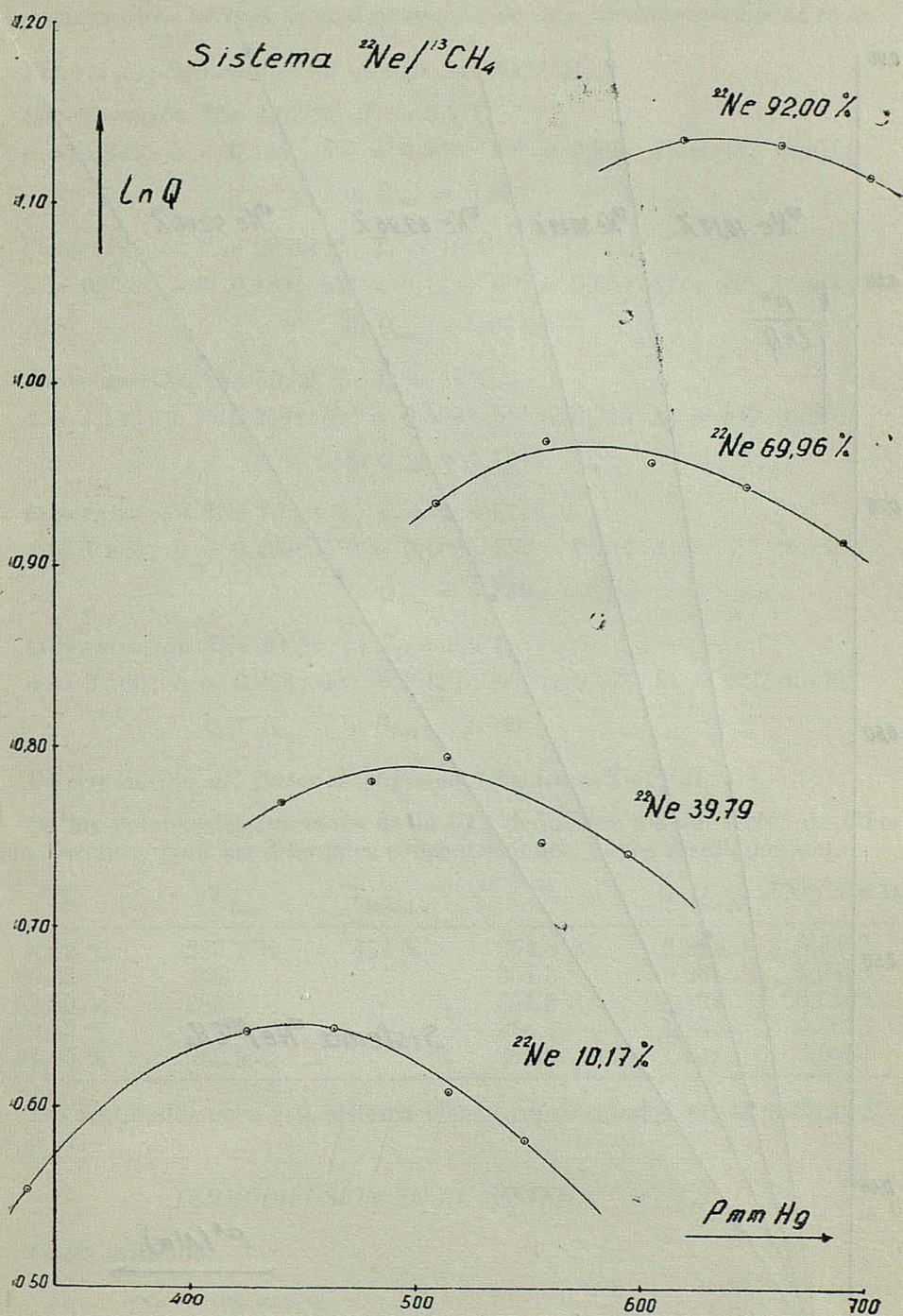


Gráfico 13

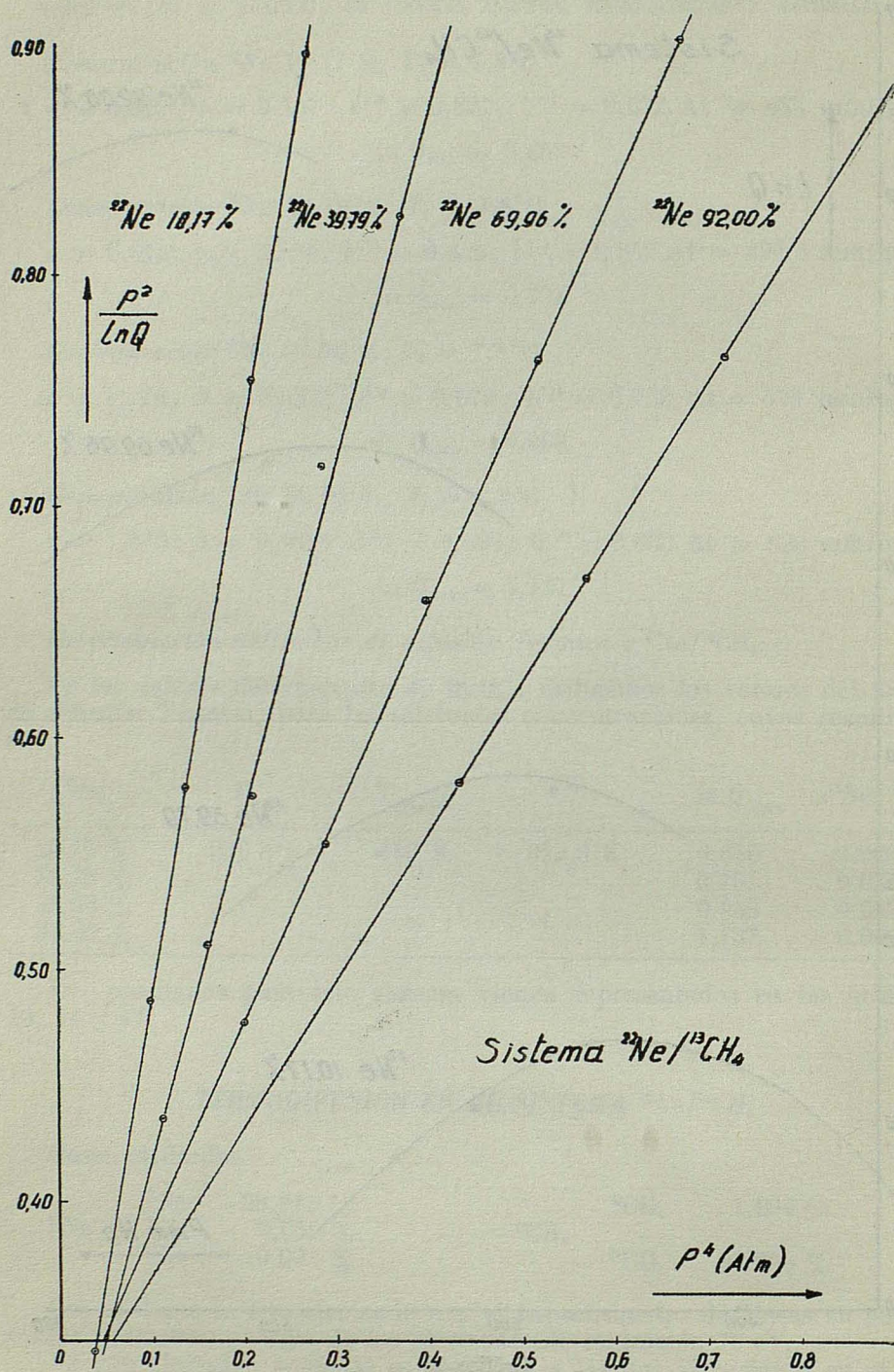


Gráfico 14

Valores experimentales en el sistema $^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_4$.

 Concentración ^{22}Ne 4,92 %, $T_f = 9,7^\circ\text{C}$.

 $a = 0,625$; $b = 0,125$; $b^{1/2} = 0,354$; $b^{1/4} = 0,595$ At = 452 mmHg.

$$\ln Q_{\max} = 0,884$$

 Concentración ^{22}Ne 20,32 %, $T_f = 10^\circ\text{C}$.

 $a = 0,825$; $b = 0,183$; $b^{1/2} = 0,428$; $b^{1/4} = 0,654$ At = 497 mmHg.

$$\ln Q_{\max} = 0,964$$

 Concentración ^{22}Ne 50,59 %, $T_f = 10^\circ\text{C}$.

 $a = 1,143$; $b = 0,259$; $b^{1/2} = 0,509$; $b^{1/4} = 0,713$ At = 542 mmHg.

$$\ln Q_{\max} = 1,124$$

 Concentración ^{22}Ne 79,53 %, $T_f = 9,8^\circ\text{C}$.

 $a = 1,833$; $b = 0,435$; $b^{1/2} = 0,660$; $b^{1/4} = 0,812$ At = 617 mmHg.

$$\ln Q_{\max} = 1,390$$

 Concentración ^{22}Ne 94,99 %, $T_f = 9,9^\circ\text{C}$.

 $a = 2,100$; $b = 0,464$; $b^{1/2} = 0,681$; $b^{1/4} = 0,825$ At = 627 mmHg.

$$\ln Q_{\max} = 1,541$$

 Determinación del factor de difusión Térmica $\alpha^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_4$.

 De los valores determinados de $\ln Q_{\max}$ deducidos los del factor de difusión Térmica, para las diferentes concentraciones, cuyos resultados son:

^{22}Ne	$T_{\text{fría}}$	T_{caliente}	$\bar{T}$	$\ln Q_{\max}$	$\alpha^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$
4,92 %	282,7°K	452°K	354,3°K	0,884	0,0393
20,32 %	283	"	354,3	0,964	0,0428
50,59 %	283	"	354,3	1,124	0,0500
79,53 %	282,8	"	354,1	1,390	0,0615
94,99 %	282,9	"	354,3	1,541	0,0682

Los resultados para este sistema vienen representados en las gráficas 15., 16 y 17.

 TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$

Gases utilizados

^{22}Ne	^{22}Ne	99,941 %	$^{13}\text{CD}_4$	$^{12}\text{CD}_4$	96,287 %	
	^{21}Ne	0,059 %		$^{13}\text{CD}_4$	1,060 %	
	^{20}Ne	0,00 %		$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	2,625 %	
				$^{13}\text{CH}_3\text{D}$	0,029 %	

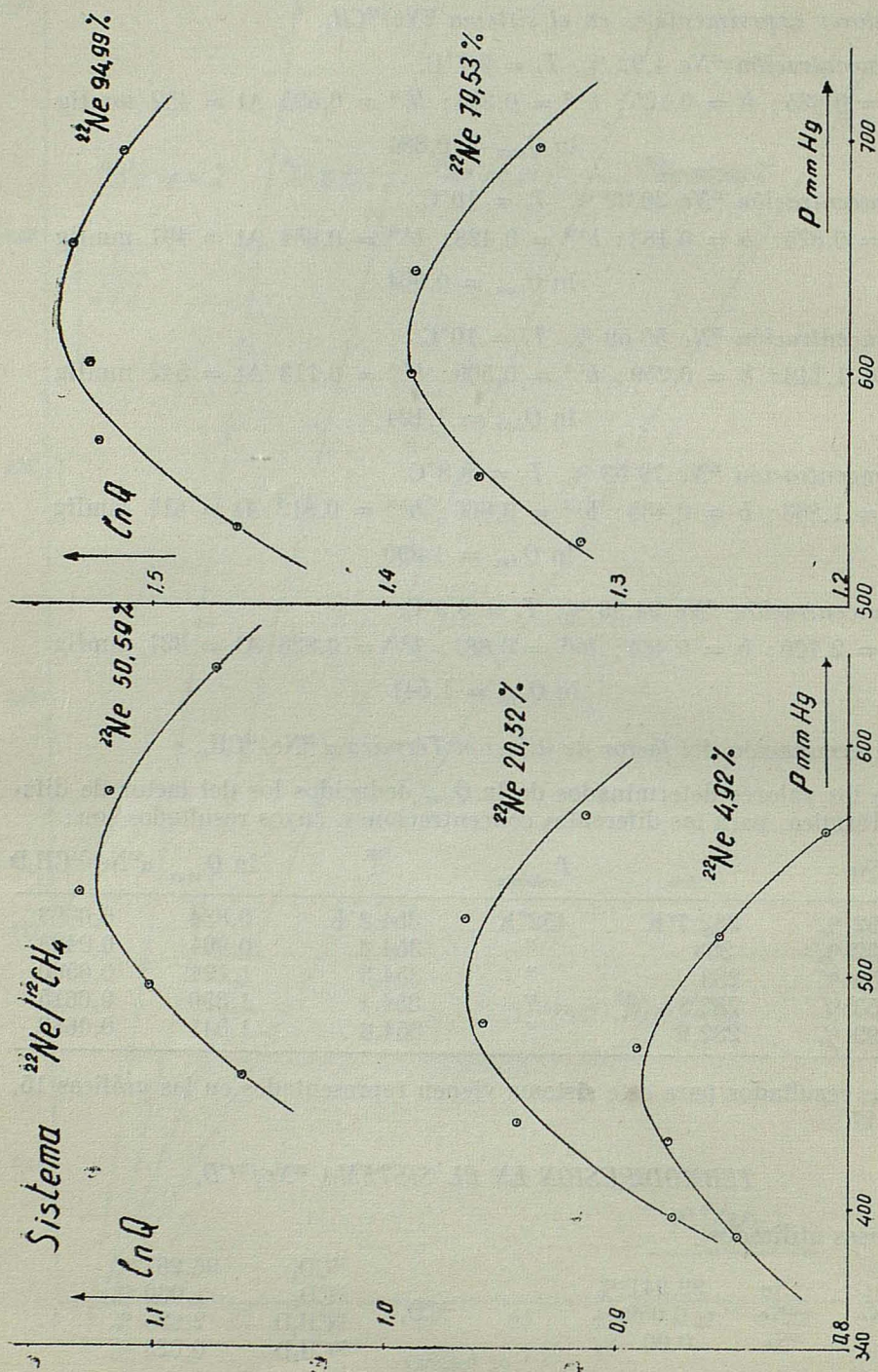
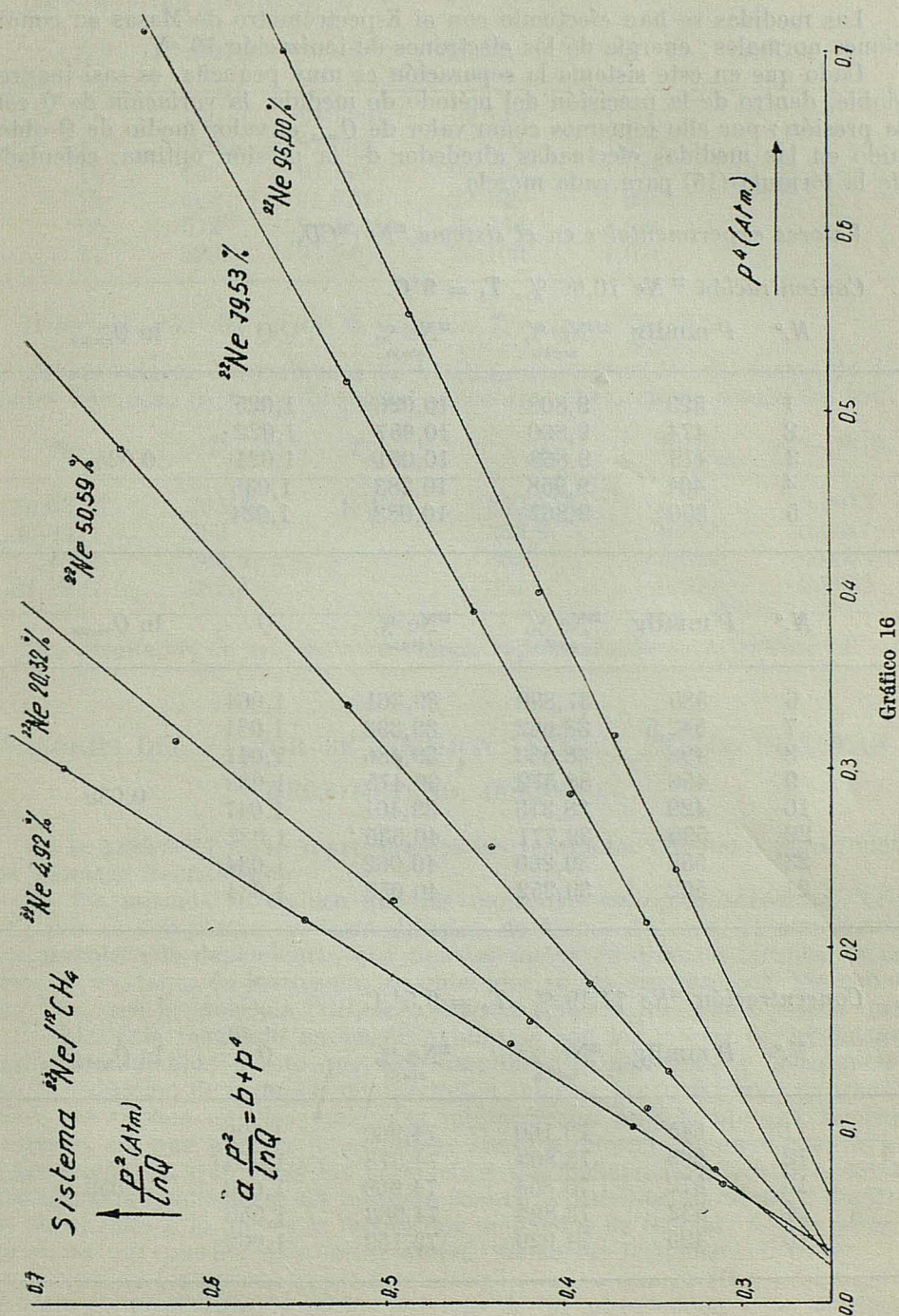


Gráfico 15



Las medidas se han efectuado con el Espectrómetro de Masas en condiciones normales; energía de los electrones de ionización 70 eV.

Dado que en este sistema la separación es muy pequeña, es casi inapreciable, dentro de la precisión del método de medida, la variación de Q con la presión; por ello tomamos como valor de $Q_{\max}$ el valor medio de Q obtenido en las medidas efectuadas alrededor de la presión óptima, calculada de la fórmula (15) para cada mezcla.

Valores experimentales en el sistema $^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$.

Concentración ^{22}Ne 10,66 %, $T_f = 9^\circ\text{C}$.

N.º	P mmHg	^{22}Ne % arriba	^{22}Ne % abajo	Q	ln Q_{medio}
1	523	9,808	10,026	1,025	0,025
2	474	9,860	10,057	1,022	
3	419	9,868	10,051	1,021	
4	404	9,958	10,283	1,036	
5	350	9,867	10,083	1,024	

N.º	P mmHg	^{22}Ne % arriba	^{22}Ne % abajo	Q	ln Q_{medio}
6	585	37,890	39,361	1,064	0,039
7	542,5	38,662	39,393	1,031	
8	498	38,533	39,486	1,041	
9	456	38,572	39,475	1,039	
10	429	38,313	39,401	1,047	
22	599	39,771	40,535	1,032	
23	555	39,260	40,062	1,034	
24	502	39,252	40,052	1,034	

Concentración ^{22}Ne 74,19 %, $T_f = 9,5^\circ\text{C}$

N.º	P mmHg	^{22}Ne % arriba	^{22}Ne % abajo	Q	ln Q_{medio}
11	645	73,160	74,960	1,098	0,059
12	609	73,803	74,973	1,063	
13	572	73,854	74,969	1,060	
14	532	73,894	74,933	1,056	
15	495	74,020	75,159	1,062	

Concentración ^{22}Ne 91,79 %, $T_f = 9,8^\circ \text{C}$

N.º	P mmHg	^{22}Ne % arriba	^{22}Ne % abajo	Q	ln Q_{medio}
16	730	91,529	92,148	1,087	0,079
17	700	91,569	92,109	1,080	
18	666	91,524	92,125	1,076	
19	622	91,524	92,135	1,085	
20	572	91,551	92,154	1,086	
21	523	91,540	92,100	1,078	

Determinación del factor de difusión Térmica $\alpha^{22}\text{Ne}/^{13}\text{CD}_4$

De los valores determinados de $\ln Q_{\text{medio}}$ deducimos los del factor de difusión Térmica, para las diferentes concentraciones, cuyos resultados son:

^{22}Ne	$T_{\text{fría}}$	T_{caliente}	$\bar{T}$	ln Q_{max}	$\alpha^{22}\text{Ne}/^{13}\text{CD}_4$
10,66 %	282° K	452° K	353,8° K	0,025	0,0011
40,30 %	282	"	353,8	0,039	0,0017
74,19 %	282,5	"	354	0,059	0,0026
91,79 %	282,8	"	354	0,079	0,0035

Los resultados de este sistema vienen representados en la gráfica 17.

VALORES DEL FACTOR DE DIFUSION TERMICA EN LOS SISTEMAS NEON/METANO, DISCUSION

En la gráfica 17 están representados los resultados obtenidos para todos los sistemas Neon/Metano.

De los mismos se deduce que las moléculas isotópico-isobáricas $^{13}\text{CH}_4$ y $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ se comportan en termodifusión de forma distinta. Si atendemos únicamente a la dependencia que tiene el factor de difusión térmica de la masa se ve, tanto de los resultados obtenidos en los sistemas con ^{20}Ne como con ^{22}Ne , que la molécula $^{13}\text{CH}_4$ se comporta como si fuese más pesada que la $^{13}\text{CH}_3\text{D}$. Este resultado no puede explicarse con las teorías desarrolladas hasta el momento; puesto que, por simplificar su desarrollo y hacer factible la deducción de fórmulas que permitan calcular los coeficientes de transporte, se supone que las moléculas interaccionan únicamente por fuerzas centrales sin que puedan intercambiar energía interna. Asignan por tanto a las moléculas isotópicas los parámetros que definen la interacción entre sí o con otras moléculas, sin tener en cuenta la distribución de masa dentro de las mismas o lo que es lo mismo sus momentos de inercia; únicas características que pueden diferenciar ambas moléculas isotópico-isobáricas.

Dentro de los errores experimentales se observa que la diferencia de los factores de termodifusión en los sistemas de un mismo neon y las moléculas

las isotópico-isobáricas es independiente de la concentración, así como de la masa del gas neon utilizado. Deducimos por lo tanto que en una mezcla de ambas moléculas de metano, la $^{13}\text{CH}_4$ se concentrará en la parte inferior de nuestra columna y la $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ en la superior. Este sistema $^{13}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_3\text{D}$ lo estudiamos a continuación.

De los resultados puede comprobarse, por lo menos cualitativamente, lo que predicen las fórmulas deducidas por Chapman (8) y Kihara (15); de que en el factor de difusión térmica son factores importantes las masas de los componentes así como sus radios de interacción, pudiendo contrarrestar estos últimos el efecto de aquéllas. En efecto, a pesar de ser más pesado el átomo ^{20}Ne que la molécula $^{12}\text{CD}_4$, la separación es muy pequeña, ya que para esta última el radio de interacción molecular es bastante mayor que para el primero.

En el sistema $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$, donde ambos componentes tienen igual masa, es precisamente el hecho señalado de tener el metano radio de interacción mayor que el neon lo que provoca que cambie de signo el factor de difusión térmica; o, lo que es lo mismo, que el metano $^{12}\text{CD}_4$ se concentre en la parte inferior de la columna.

Es de señalar que no podemos prever la influencia de la distribución de masa en el metano (o momento de inercia) sobre estos resultados.

Hemos intentado aplicando la fórmula de Kihara (15), encontrar los valores de los parámetros $\frac{\epsilon}{k}$ y σ que definan la interacción molecular en el modelo (6, 12) de Lennard-Jones, para las moléculas del metano y de éstas con el neon. Este intento resulta infructuoso si se aplica a todos los sistemas aquí estudiados. Hemos decidido, por tanto, intentarlo tomando únicamente los sistemas $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_4$, $^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$, $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ y $^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_3\text{D}$.

El factor de termodifusión α_{12} para una mezcla binaria, está dado por la fórmula

$$\alpha_{21} = (6C^* - 5) \frac{S_1 x_1 + S_2 x_2}{Q_1 x_1^2 + Q_2 x_2^2 + Q_{12} x_1 x_2}$$

deducida en primera aproximación por Chapman y por Kihara, que nos da la variación de α_{12} con la concentración x_1 y x_2 del neon y del metano. Lo que diferencia ambas aproximaciones es el modo de deducirlas, dando diferentes expresiones para S_1 , S_2 , Q_1 , Q_2 y Q_{12} . La de Kihara se ha mostrado más exacta que la de Chapman.

Las letras S_1 , S_2 , Q_1 , Q_2 y Q_{12} representan funciones de las masas de los componentes, de los parámetros ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_{12} , σ_1 , σ_2 y σ_{12} (mínimos de energía potencial de interacción y radios de interacción Ne—Ne, CH_4 — CH_4 , Ne/ CH_4 , respectivamente), y de la temperatura.

La dependencia de α_{12} de dichos parámetros y de la temperatura viene expresada principalmente por las relaciones.

$$(6C^* - 5) \quad \text{depende de} \quad T_{12}^* = \frac{\bar{T}}{\frac{\epsilon_{12}}{k}}$$

$$\omega_1 = \frac{\Omega_1(2,2)^*}{\Omega_{12}(1,1)^*} \frac{\sigma_1^2}{\sigma_{12}^2} \quad \text{y} \quad \omega_2 = \frac{\Omega_2(2,2)^*}{\Omega_{12}(1,1)^*} \frac{\sigma_2^2}{\sigma_{12}^2}$$

donde

$$\Omega_1(2,2)^* \quad \Omega_2(2,2)^* \quad \Omega_{12}(1,1)^* \text{ son funciones de } T_1^* = \frac{\bar{T}}{\frac{\epsilon_1}{k}}$$

$$T_2^* = \frac{\bar{T}}{\frac{\epsilon_2}{k}} \quad \text{y} \quad \frac{\bar{T}}{\frac{\epsilon_{12}}{k}} = T_{12}^*$$

respectivamente y están tabuladas en el libro de Hirschfelder (15).

De los resultados experimentales para los cuatro sistemas anteriormente especificados, deducimos que:

$$(6C^* - 5) = 0,630; \quad \omega_1 = 0,905; \quad \omega_2 = 1,470$$

siendo $T = 354^\circ \text{K}$, la temperatura de trabajo media.

Tomando los valores σ_1 y $\frac{\epsilon_1}{k}$ dados en la literatura (15) para el neon

$$\frac{\epsilon_1}{k} = 35,7^\circ \text{K}; \quad \sigma_1 = 2,789 \text{ \AA}$$

deducimos para Neon-Metano

$$\frac{\epsilon_{12}}{k} = 59^\circ \text{K} \quad \sigma_{12} = 2,95 \text{ \AA}$$

y para el Metano

$$\frac{\epsilon_2}{k} = 135,6^\circ \text{K} \quad \sigma_2 = 3,11 \text{ \AA}$$

La tabla siguiente relaciona los valores de α_{12} calculados y experimentales en los cuatro sistemas, para las concentraciones límites, Ne = 100 % (que corresponde a $x_1 = 1$) y Ne = 0 % (que corresponde a $x_1 = 0$)

$$6C^* - 5 = 0,630; \quad \omega_1 = 0,905; \quad \omega_2 = 1,470$$

sistema	$\alpha_{12}(x_1 = 1)$ calculado	medido	$\alpha_{12}(x_1 = 0)$ calculado	medido
$^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_4$	0,0425	0,0414	0,0218	0,0225
$^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$	0,0248	0,0224	0,0083	0,0106
$^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_4$	0,0699	0,0708	0,0430	0,0385
$^{22}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$	0,0526	0,0525	0,0295	0,0262

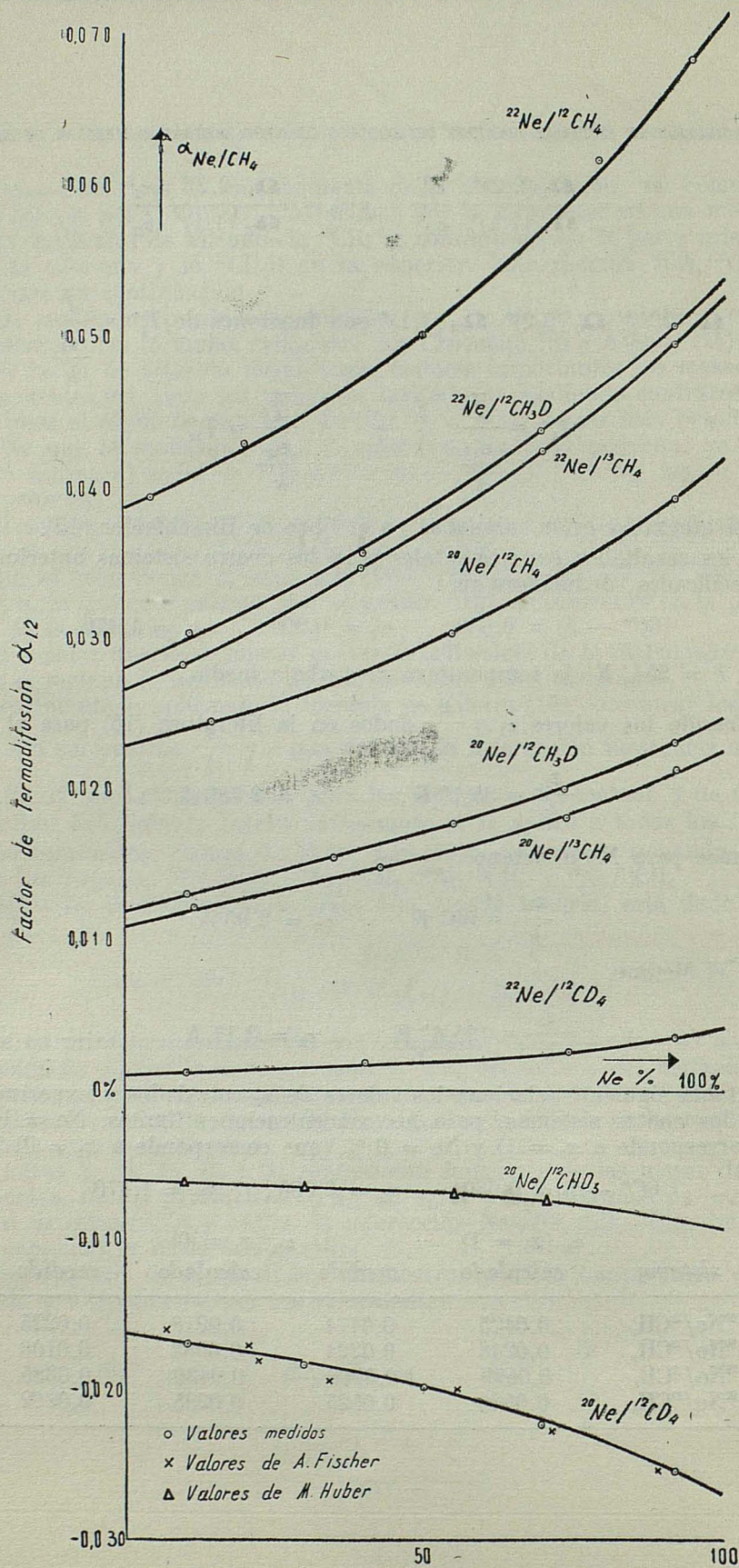


Gráfico 17

Los valores dados en la literatura (15) para los parámetros $\frac{\varepsilon}{k}$ y σ de nuestra mezcla y los aquí utilizados son

	$\frac{\varepsilon}{k}$ en °K		σ en Å	
	<i>literatura</i>	<i>este trabajo</i>	<i>literatura</i>	<i>este trabajo</i>
Ne	35,7°	35,7°	2,789	2,789
CH ₄	137°	135,6°	3,82	3,11
Ne—CH ₄		59°		2,95

Los resultados aquí obtenidos para los sistemas estudiados por M. Huber ($^{20}\text{Ne}/\text{CH}_4$, $^{20}\text{Ne}/\text{CH}_3\text{D}$) y A. Fischer ($^{20}\text{Ne}/\text{CH}_4$, $^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CD}_4$) concuerdan bastante bien. Mención especial merece el sistema $^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CD}_4$, pues comparando ambos resultados, los aquí obtenidos con la columna y los medidos por A. Fischer con el Trennschaukel, concuerdan perfectamente y aseguran nuestra hipótesis de partida de considerar el factor F independiente del gas en estudio.

En el estudio del sistema $^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CD}_4$ se observa que las moléculas de $^{13}\text{CD}_4$ se concentran en la parte superior de la columna, mientras que las de $^{13}\text{CD}_3$ lo hacen en la parte inferior. De las gráficas se deduce que el sistema $^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CD}_4$ tiene un factor de termodifusión positivo para nuestras condiciones de trabajo, mientras que en el $^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CD}_3$ será negativo y por lo tanto en una mezcla ternaria $^{13}\text{CD}_4/^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CD}_3$, en la que exista una alta concentración de ^{20}Ne , éste se comportará como un "filtro". Podemos utilizar el ^{20}Ne para aumentar la eficiencia de separación de una columna dada cuando intentemos separar los isótopos del carbono partiendo del metano deuterado.

TERMODIFUSION EN MEZCLAS BINARIAS DE DIFERENTES MOLECULAS ISOTOPICAS DEL METANO

Habiendo determinado el comportamiento distinto que tienen las moléculas $^{13}\text{CH}_4$ y $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ en termodifusión, nos hemos propuesto medir el factor de termodifusión en el sistema $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$. Existe dificultad en el análisis de una mezcla binaria de ambas moléculas isotópico-isobáricas, ya que tienen igual masa; esta dificultad se ha resuelto como se expone más adelante.

Estudiamos también los sistemas $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4$ para diferentes concentraciones de los componentes, con el fin de ver si el factor de termodifusión depende de la concentración o no, como predice la teoría para las mezclas isotópicas. Podría esperarse que el sistema $^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4$ mostrase dependencia y desde luego es de esperar una influencia del momento de inercia, además de la masa, en el factor de difusión térmica.

Se extienden estas medidas a los sistemas $^{13}\text{CD}_4/^{13}\text{CD}_4$ y $^{13}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$,

con el fin de ver si se cumple para todos estos sistemas la ley de que el factor de difusión térmica es proporcional a la diferencia de masas relativas

$\frac{\Delta m}{m_1 + m_2}$; que ha de cumplirse según la teoría para todas estas mezclas isotópicas.

TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$

a) Método de medida para la mezcla $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$.

En las condiciones de trabajo del espectrómetro de masas, energía de los electrones de 70 eV, se disocian las moléculas de metano dando los diferentes radicales:

Masas		Masas	
17	$^{13}\text{CH}_4$	17	$^{12}\text{CH}_3\text{D}$
16	$^{13}\text{CH}_3$	16	$^{12}\text{CH}_2\text{D}$
15	$^{13}\text{CH}_2$	15	^{12}CHD $^{12}\text{CH}_3$
14	^{13}CH	14	$^{12}\text{CH}_2$ ^{12}CD
13	^{13}C	13	^{12}CH
		12	^{12}C

Las relaciones entre la intensidad del pico "padre" (origen) y los picos derivados o hijos, son constantes que dependen de la energía de los electrones de ionización; podremos poner por tanto, que:

$$^{13}\text{CH}_4 \quad I_{16}/I_{17} = A; \quad I_{15}/I_{17} = B; \quad I_{14}/I_{17} = C; \quad I_{13}/I_{17} = D$$

$$^{12}\text{CH}_3\text{D} \quad I_{16}/I_{17} = a; \quad I_{15}/I_{17} = b; \quad I_{14}/I_{17} = c; \quad I_{13}/I_{17} = d; \quad I_{12}/I_{17} = e$$

Las constantes, efectuadas medidas con $^{13}\text{CH}_4$ y con $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, tienen los valores siguientes:

$$\begin{aligned} A &= 0,80966 & a &= 0,73515 \\ B &= 0,091764 & b &= 0,16295 \\ C &= 0,039014 & c &= 0,044913 \\ D &= 0,012352 & d &= 0,022180 \\ & & e &= 0,011160 \end{aligned}$$

Estos valores fueron determinados con medidas efectuadas en el mismo día, antes y después, de las hechas para estudiar el sistema $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$. Los gases utilizados han sido los siguientes

Mezcla					
$^{13}\text{CH}_4$	$^{13}\text{CH}_4$	98,685 %	10,07 %	$^{12}\text{CH}_4$	0,132 %
	$^{12}\text{CH}_4$	1,315 %		$^{13}\text{CH}_4$	9,938 %
$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	98,882 %	89,93 %	$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	88,925 %
	$^{13}\text{CH}_3\text{D}$	1,117 %		$^{13}\text{CH}_3\text{D}$	1,000 %

Llamemos a

$$\begin{aligned} I(^{13}\text{CH}_3\text{D}) &= x \\ I(^{12}\text{CH}_3\text{D}) &= y \\ I(^{13}\text{CH}_4) &= z \\ I(^{12}\text{CH}_4) &= k \end{aligned}$$

De los picos y sus intensidades medidas en el espectrómetro podemos determinar las concentraciones de los componentes, sin más que tomar las suficientes relaciones para poder despejar x , y , z y k

Para ello tomamos los picos de las masas (18, 17, 16 y 12)

$$\begin{aligned} R_{18} &= x \\ R_{17} &= ax + y + z \\ R_{16} &= bx + ay + Az + k \\ R_{12} &= ey + Dk \end{aligned} \quad (1)$$

que podemos poner en la forma

$$\begin{aligned} R_{18} &= x \\ R_1 &= y + z \\ R_2 &= ay + Az + k \\ R_3 &= ey + Dk \end{aligned} \quad (2)$$

donde

$$\begin{aligned} R_1 &= R_{17} - ax \\ R_2 &= R_{16} - bx \\ R_3 &= R_{12} \end{aligned}$$

Sistema de cuatro ecuaciones que nos permiten determinar las cuatro incógnitas x , y , k , z .

Del sistema (2), se deduce

$$(DA + e - Da) y = AD R_1 + R_3 - D R_2$$

donde

$$\begin{aligned} Da + e - Da &= 0,012081 \\ AD &= 0,010001 \\ D &= 0,012352 \end{aligned}$$

es decir

$$y = \frac{0,010001 R_1 + R_3 - 0,012452 R_2}{0,012081}$$

$$\begin{aligned} z &= R_1 - y \\ k &= R_2 - 0,73515 y - 0,80966 z \end{aligned}$$

b) Resultados experimentales

Dado que el factor de separación en este sistema era de esperar fuese muy pequeño, se procedió a determinar la presión óptima de trabajo utilizando la fórmula (15). Tomando dicho valor como guía se efectuaron varias medidas por encima y por debajo de dicha presión, con el fin de asegurar que se incluía la correspondiente al máximo.

Con el fin de disminuir los errores de medida se ha utilizado el método de compensación, que consiste en determinar directamente la relación de intensidades de los picos en estudio al de mayor valor de todos ellos. Este método está descrito en el libro de instrucciones de la Atlas Berke CH4.

Los resultados obtenidos son los siguientes: $T_f = 11^\circ\text{C}$.

N.º	P mmHg	$^{13}\text{CH}_3\text{D}$ %	$^{13}\text{CH}_4$ % arriba	$^{12}\text{CH}_3\text{D}$ %	$^{12}\text{CH}_4$ % abajo	$Q^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$
2	407	89,28	9,591	88,68	10,152	1,066
3	399	89,09	9,928	88,58	10,341	1,048
4	391	88,85	10,102	88,40	10,480	1,043
5	385	88,86	10,113	87,91	11,018	1,101
3'	399	88,97	9,913	88,55	10,297	1,044
5'	385	88,86	10,113	87,98	10,966	1,095
1	415	88,96	9,918	88,28	10,565	1,073

$$Q_{\text{medio}} = 1,067 \pm 0,024 \text{ (desviación media)}$$

Mediante la fórmula (14) obtenemos

$$\alpha^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D} = 0,003 \pm 0,001$$

TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$

Se han efectuado medidas para tres concentraciones distintas de los componentes de la mezcla.

Las medidas efectuadas lo han sido con el Espectrómetro de Masas en condiciones normales; energía de los electrones de ionización 70 eV.

Ya que para esta energía de ionización las moléculas del metano se disocian dando diferentes radicales, se han efectuado para todas las medidas las correspondientes correcciones al pico de masa 16 para que la intensidad obtenida sea representativa de la presión parcial de las moléculas $^{12}\text{CH}_4$.

Valores experimentales en el sistema $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$.

Concentración $^{13}\text{CH}_4$ 1,094 %; $T_f = 12^\circ\text{C}$.

N.º	P mmHg	$^{13}\text{CH}_4$ % arriba	$^{12}\text{CH}_4$ % abajo	Q	ln Q	$\frac{p^3 (\text{At})}{\ln Q}$	$p^4 (\text{At})$
4	205	1,053	1,166	1,108	0,103	0,705	0,0053
15	347	1,005	1,178	1,174	0,161	1,295	0,0425
14	354	0,999	1,182	1,185	0,170	1,279	0,0471
17	369	1,007	1,181	1,175	0,161	1,458	0,0552
16	381	0,999	1,182	1,185	0,170	1,477	0,0622
7	402	0,991	1,161	1,175	0,161	1,738	0,0783
9	408	1,003	1,184	1,183	0,168	1,715	0,0830
5	414	0,993	1,174	1,185	0,169	1,756	0,0880
8	417	0,998	1,181	1,186	0,171	1,771	0,0903
11	421	0,996	1,173	1,179	0,165	1,852	0,0941
2	517	1,014	1,160	1,146	0,136	3,384	0,2130
12	692	1,049	1,141	1,089	0,085	9,714	0,6833

$$a = 0,076; b = 0,050; b^{1/2} = 0,224; b^{1/4} = 0,473 \text{ Atm} = 359 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,168$$

Concentración $^{13}\text{CH}_4$, 42, 808 %; $T_f = 11,8^\circ\text{C}$.

N.º	P mmHg	$^{13}\text{CH}_4\%$ arriba	$^{13}\text{CH}_4\%$ abajo	Q	ln Q	$\frac{p^2 (\text{At})}{\ln Q}$	$p^4 (\text{At})$
1	466	40,801	44,469	1,166	0,1536	2,447	0,1412
2	422	40,633	44,589	1,178	0,1638	1,880	0,0949
3	376	40,436	44,672	1,184	0,1689	1,451	0,0600
4	343	40,477	44,505	1,176	0,1621	1,255	0,0414
5	298	40,543	44,188	1,160	0,1484	1,036	0,0236

$$a = 0,0841; b = 0,0631; b^{1/2} = 0,251; b^{1/4} = 0,501 \text{ At} = 380,8 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,167$$

Concentración $^{13}\text{CH}_4$, 86,292 %; $T_f = 12,1^\circ\text{C}$.

N.º	P mmHg	$^{13}\text{CH}_4\%$ arriba	$^{13}\text{CH}_4\%$ abajo	Q	ln Q	$\frac{p^2 (\text{At})}{\ln Q}$	$p^4 (\text{At})$
1	476	85,390	87,203	1,166	0,1535	2,556	0,1539
2	426	85,128	87,081	1,177	0,1634	1,923	0,0987
3	383	85,215	87,199	1,182	0,1671	1,519	0,0645
4	337	85,244	87,214	1,181	0,1662	1,183	0,0386
5	304	85,027	86,730	1,151	0,1406	1,138	0,0256

$$a = 0,0866; b = 0,0676; b^{1/2} = 0,260; b^{1/4} = 0,510 \text{ At} = 388 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,167$$

Determinación del factor de difusión Térmica $\alpha^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$.

De los valores determinados de $\ln Q_{\max}$ y por el método expuesto deducimos los valores del factor de termodifusión, para las diferentes concentraciones, cuyos resultados son:

$^{13}\text{CH}_4$	$T_{\text{fría}}$	T_{caliente}	$\bar{T}$	$\ln Q_{\max}$	$\alpha^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$
1,094 %	285°K	452°K	356°K	0,168	0,00757
42,808 %	"	"	"	0,168	0,00757
86,292 %	"	"	"	0,167	0,00753

Valores que muestran la independencia de α_{12} con la concentración. Para el valor del factor de difusión térmica en este sistema. tomamos la media de los obtenidos

$$\alpha^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4 = 0,00756$$

TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4$

Gases utilizados

$^{13}\text{CD}_4$	$^{13}\text{CD}_4$	1,060 %	$^{12}\text{CH}_4$	$^{13}\text{CH}_4$	1,094 %
	$^{12}\text{CD}_4$	96,287 %		$^{12}\text{CH}_4$	98,906 %
	$^{13}\text{CHD}_3$	0,029 %			
	$^{12}\text{CHD}_3$	2,625 %			

Las medidas se han efectuado con el Espectrómetro de Masas en condiciones normales. Dado que para una energía de 70 eV la molécula $^{12}\text{CD}_4$ se disocia, dando el radical $^{12}\text{CD}_3$ de igual masa que $^{12}\text{CH}_4$, para evitar esta corrección se ha disminuido la energía de los electrones de ionización a un valor de 14,3 eV, para la cual no aparece dicho radical y es innecesario efectuar correcciones, en las intensidades medidas.

Se han efectuado medidas para diferentes concentraciones de los componentes de la mezcla, con el fin de investigar si el factor de termodifusión depende de la concentración.

Valores experimentales en el sistema $^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4$.

Concentración $^{13}\text{CD}_4$ 22,694 % ; $T_f = 11,9^\circ\text{C}$.

N.º	P mmHg	$^{13}\text{CD}_4$ %	$^{12}\text{CD}_4$ %	Q	ln Q	$\frac{p^3 (\text{At})}{\ln Q}$	$p^4 (\text{At})$
		arriba	abajo				
2	409,5	18,365	27,582	1,6929	0,5265	0,5514	0,08428
3	367,5	18,380	27,631	1,6955	0,5290	0,4421	0,05470
4	325	18,193	26,980	1,6614	0,5075	0,3603	0,03343
5	292	18,342	26,586	1,6122	0,4776	0,3091	0,02179

$$a = 0,259 ; b = 0,059 ; b^{1/2} = 0,2430 ; b^{1/4} = 0,493 \text{ At} = 374,7 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\text{max}} = 0,533$$

Concentración $^{13}\text{CD}_4$ 45,57 % ; $T_f = 11^\circ\text{C}$

N.º	P mmHg	$^{13}\text{CD}_4$ %	$^{12}\text{CD}_4$ %	Q	ln Q	$\frac{p^3 (\text{At})}{\ln Q}$	$p^4 (\text{At})$
		arriba	abajo				
1	498	39,645	50,320	1,542	0,433	0,992	0,184
2	453	38,745	50,635	1,622	0,483	0,735	0,120
3	412	38,150	50,715	1,668	0,512	0,574	0,086
4	373	38,120	51,010	1,690	0,525	0,459	0,058
5	328	37,744	50,165	1,660	0,507	0,368	0,035
6	292	38,400	49,920	1,598	0,469	0,315	0,022

$$a = 0,248 ; b = 0,056 ; b^{1/2} = 0,236 ; b^{1/4} = 0,486 \text{ At} = 369,3 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\text{max}} = 0,525$$

Concentración $^{12}\text{CD}_4$ 69,663 % ; $T_f = 11,9^\circ \text{C}$

N.º	P mmHg	$^{12}\text{CD}_4$ % arriba	$^{12}\text{CD}_4$ % abajo	Q	ln Q	$\frac{p^2 (\text{At})}{\ln Q}$	$p^4 (\text{At})$
1	512	64,646	73,572	1,523	0,420	1,080	0,206
2	465	63,657	73,768	1,606	0,473	0,791	0,140
3	423	63,087	73,796	1,648	0,499	0,620	0,096
4	383,5	62,922	74,009	1,678	0,518	0,492	0,065
5	349	62,919	73,969	1,675	0,516	0,409	0,045
6	304	62,516	73,257	1,642	0,496	0,322	0,026

$$a = 0,244; b = 0,054; b^{1/2} = 0,233; b^{1/4} = 0,482 \text{ At} = 366,5 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,524$$

Concentración $^{12}\text{CD}_4$ 90,45 % ; $T_f = 11^\circ \text{C}$

N.	P mmHg	$^{12}\text{CD}_4$ % arriba	$^{12}\text{CD}_4$ % abajo	Q	ln Q	$\frac{p^2 (\text{At})}{\ln Q}$	$p^4 (\text{At})$
2	477	85,642	90,352	1,570	0,451	0,873	0,155
3	441	85,614	90,638	1,627	0,487	0,690	0,113
4	397	85,070	90,589	1,689	0,524	0,521	0,0745
5	371	85,421	90,589	1,649	0,497	0,479	0,0566
6	331	85,289	90,561	1,663	0,504	0,377	0,0361

$$a = 0,248; b = 0,0570; b^{1/2} = 0,239; b^{1/4} = 0,489 \text{ At} = 372 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,519$$

Determinación del factor de difusión térmica $\alpha^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4$

De los valores obtenidos para $\ln Q_{\max}$ deducimos mediante la fórmula (14) los valores del factor de difusión térmica, dados a continuación.

$^{12}\text{CD}_4$ %	$\ln Q_{\max}$	$T_f^\circ \text{C}$	$\alpha^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4$
22,69 %	0,529	11,9	0,0239
45,57 %	0,525	11	0,0237
69,66 %	0,521	11,9	0,0235
90,45 %	0,519	11	0,0234

Que muestra la independencia de $\alpha^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4$ con la concentración, tomando como valor de α_{12} media de todos los obtenidos:

$$\alpha^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4 = 0,0236$$

TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{13}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$

Gases utilizados

$^{13}\text{CH}_3\text{D}$	1,097 %
$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	98,903 %

Las medidas se han efectuado con el Espectrómetro de Masas en condiciones normales; energía de los electrones de ionización 70eV. Se han efectuado las correcciones pertinentes, determinando la intensidad que corresponde al radical $^{13}\text{CH}_2\text{D}$ de la intensidad total del pico de masa 17, para obtener la correspondiente a la molécula $^{12}\text{CH}_3\text{D}$.

Valores experimentales en el sistema $^{13}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$: $T_f = 7^\circ\text{C}$.

N.	P mmHg	$^{13}\text{CH}_3\text{D}$ % arriba	$^{13}\text{CH}_3\text{D}$ % abajo	Q	ln Q	$\frac{p^2 (\text{At})}{\ln Q}$	$p^4 (\text{At})$
1	610	1,033	1,136	1,101	0,0964	6,696	0,4164
2	565	1,016	1,135	1,118	0,1113	4,965	0,3054
3	459	1,001	1,148	1,148	0,1384	2,636	0,1330
4	414	0,987	1,152	1,170	0,1568	1,893	0,0880
5	382	0,997	1,159	1,173	0,1592	1,587	0,0638
6	369	0,987	1,159	1,176	0,1618	1,457	0,0555
7	347	0,987	1,158	1,176	0,1619	1,288	0,0435
8	297	0,988	1,143	1,158	0,1470	1,039	0,0233
9	252	1,002	1,131	1,130	0,1219	0,902	0,0121

$$a = 0,070; b = 0,0475; b^{1/2} = 0,218; b^{1/4} = 0,467 \text{ At} = 355 \text{ mmHg}$$

$$\ln Q_{\max} = 0,161$$

Mediante la fórmula (14) obtenemos

$$\alpha \text{ } ^{13}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_3\text{D} = 0,00729$$

TERMODIFUSION EN EL SISTEMA $^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CHD}_3$

Gas utilizado

$^{13}\text{CD}_4$	1,010 %
$^{12}\text{CD}_4$	91,290 %
$^{12}\text{CHD}_3$	7,700 %

Las medidas se han efectuado con el Espectrómetro de Masas en condiciones normales. Con el fin de determinar la intensidad correspondiente a las moléculas $^{12}\text{CHD}_3$, se efectuaron las correcciones al pico de masa 19 correspondientes al radical $^{13}\text{CD}_3$. Las medidas se han realizado con dos energías diferentes de los electrones de ionización 16,5 eV y 70 eV; concordando los resultados.

...

Valores experimentales en este sistema: $T_f = 7^\circ\text{C}$.

mmHg	$^{13}\text{CD}_4\%$	$^{12}\text{CD}_4\%$	$^{13}\text{CD}_4\%$	$^{12}\text{CD}_4\%$	$\frac{^{13}\text{CD}_4}{^{12}\text{CD}_4}$	$\frac{^{12}\text{CD}_4}{^{12}\text{CHD}_3}$	$\frac{^{13}\text{CD}_4}{^{12}\text{CHD}_3}$
		arriba		abajo	$\ln Q$	$\ln Q$	$\ln Q$
455	0,948	90,934	1,070	91,655	0,113	0,119	0,233
416	0,941	90,819	1,074	91,721	0,123	0,144	0,267
372	0,929	90,816	1,072	91,735	0,133	0,148	0,278
340	0,930	90,801	1,078	91,686	0,138	0,143	0,281
307	0,933	90,780	1,065	91,680	0,125	0,143	0,265
262	0,932	90,793	1,055	91,595	0,114	0,127	0,242

$$b = 0,0432; b^{1/2} = 0,208; b^{1/4} = 0,456 \text{ At} = 346 \text{ mmHg}$$

$$\begin{aligned} \text{para } ^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CD}_4 \quad a_1 &= 0,0555 \text{ de donde } \ln Q^{^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CD}_4} = 0,134 \\ \text{para } ^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CHD}_3 \quad a_2 &= 0,0613 \text{ de donde } \ln Q^{^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CHD}_3} = 0,148 \\ \text{para } ^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CHD}_3 \quad a_3 &= 0,115 \text{ de donde } \ln Q^{^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CHD}_3} = 0,277 \end{aligned}$$

De estos valores deducimos los correspondientes al factor de termodifusión α_{21} , mediante la fórmula (14):

$$\begin{aligned} \alpha^{^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CD}_4} &= 0,00610 \\ \alpha^{^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CHD}_3} &= 0,0066 \\ \alpha^{^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CHD}_3} &= 0,0125 \end{aligned}$$

ANALISIS DE LOS RESULTADOS EN EL PROCESO DE TERMODIFUSION EN LOS SISTEMAS BINARIOS DEL METANO

Para mezclas isotópicas se obtiene, en la primera aproximación de Kihara [15], para el factor de termodifusión la fórmula

$$\alpha_{12} = \frac{15}{16} \frac{6C^* - 5}{A^*} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} = C_m \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \quad (3')$$

donde $(6C^* - 5)$ y A^* dependen únicamente de la temperatura reducida, definida como $T^* = T/(\epsilon/k)$.

La fórmula (3') predice, por lo tanto, un valor cero del factor de termodifusión para cualquier mezcla isotópico-isobárica. En nuestro sistema $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$, que cumple tal propiedad, hemos obtenidos por el contrario un factor de termodifusión positivo de valor $(^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}) = 0,003 \pm 0,01$. Este caso es análogo al resultado obtenido para el sistema D_2/HT [7]; en este trabajo, para dar cuenta de los resultados obtenidos en termodifusión para los isótopos del Hidrógeno, ampliamos la fórmula (3') con un término que toma en cuenta los momentos de inercia de las moléculas, obteniendo:

$$\alpha_{12} = C_m \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + C_\theta \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1 + \theta_2} \quad (4')$$

donde Θ , es la media geométrica de los momentos de inercia de la molécula i y C_θ , al igual que C_m , se considera que depende únicamente de la temperatura.

Ambas fórmulas (3') y (4') muestran que el factor de termodifusión, para mezclas isotópicas, es independiente de la concentración de los componentes. Los resultados obtenidos en los sistemas $^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4$ y $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$, indican esta independencia.

Según (4') y tomando los valores dados para el momento de inercia de las moléculas del metano [18], obtenemos:

$$(^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4) = C_m \frac{1}{33}$$

$$(^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CD}_4) = C_m \frac{1}{41}$$

$$(^{13}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_3\text{D}) = C_m \frac{1}{35}$$

$$(^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4) = C_m \frac{4}{36} + C_\theta \frac{1}{3}$$

$$(^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}) = C_m \times 0 - C_\theta \times 0,106$$

$$(^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CHD}_3) = C_m \frac{1}{39} + C_\theta \times 0,07$$

$$(^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CHD}_3) = C_m \frac{2}{40} + C_\theta \times 0,07$$

Las tres primeras expresiones, con los valores experimentales, nos permiten obtener C_m , mientras que la cuarta y quinta nos permiten determinar C_θ , obteniendo

$$C_m = 0,25$$

$$C_\theta = -0,018$$

con estos valores hemos calculado mediante las fórmulas (3') y (4') los factores de termodifusión para nuestros sistemas en estudio, que comparamos con los experimentales en la Tabla I

TABLA I

Sistema	α_{12} Exp.	Según (4')	Según (3')
$^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$	0,00756	0,00758	0,00758
$^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CD}_4$	0,00603	0,00610	0,00610
$^{13}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$	0,00729	0,00714	0,00714
$^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4$	0,0236	0,0217	0,0278
$^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$	$0,003 \pm 0,001$	0,002	0
$^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CHD}_3$	0,0067	0,0051	0,0064
$^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CHD}_3$	0,0125	0,0112	0,0125

Excepto los valores obtenidos para los dos últimos sistemas, todos los demás concuerdan mejor con los calculados con la fórmula (4') que con la (3'). Estos dos últimos son menos exactos ya que se han medido en la mezcla ternaria $^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CHD}_3$ y no se ha podido hacer las correcciones pertinentes a la molécula $^{13}\text{CHD}_3$, cuyo pico se superpone en los análisis al pico de las $^{12}\text{CD}_4$.

Consideramos de interés exponer, tabla II, los valores obtenidos hasta el momento [7] de C_m y C_θ en los diferentes sistemas donde se ha encontrado una influencia de la distribución de masa sobre α_{12} .

TABLA II

<i>Sistema</i>	C_m	C_θ	<i>Referencia</i>
H_2	0,25	0,8 $C_m = 0,20$	[7]
CO_2	C_m	— 0,75 C_m	[4] y [5]
CO	C_m	0,35 C_m	[6]
HCl	C_m	$a C_m$, $a > 0$	[3]
CH_4	0,25	— 0,072 $C_m = - 0,018$	este trabajo

Es de observar que para los tres sistemas cuyas moléculas son biatómicas C_m y C_θ tienen el mismo signo, mientras que C_θ tiene signo contrario que C_m para CO_2 y CH_4 .

Si suponemos una interacción central del tipo [6, 12] de Lennard-Jones, el valor de C_m puede calcularse teniendo presente la fórmula (3').

$$C_m = \frac{15}{16} \frac{6C^* - 5}{A^*} \quad (5')$$

en la Tabla III comparamos los valores de C_m calculados con (5'), tomando para $\frac{\epsilon}{k}$ del metano el valor obtenido anteriormente $\frac{\epsilon}{k}(\text{CH}_4) = 135,6^\circ\text{K}$, con los valores experimentales en el sistema $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ determinados por diferentes autores.

Los valores calculados mediante (5'), tomando para $\frac{\epsilon}{k}$ el valor determinado de las medidas en Ne/CH_4 , son en general mayores que los experimentales. Para poder determinar con suficiente precisión este parámetro, sería necesario efectuar medidas en un amplio rango de temperaturas con intervalos pequeños de las mismas. Lo que sería de interés para ver hasta qué punto el comportamiento de este sistema puede predecirse teóricamente.

Mezcla $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$. — TABLA III

Interv. de T °K	T °K	α_{exp}	C_m	C_m cálcu. con (5')	Ref.
296-728	449	0,0080	0,264	0,424	19
296-573	405	0,0074	0,244	0,397	19
295-708	448	0,011	0,363	0,423	20
195-433	289	0,0072	0,238	0,284	20
285-452	353	0,00756	0,250	0,352	este trab.

No hay ningún desarrollo teórico que permita determinar C_θ , no obstante Trübenbacher, tomando el modelo de moléculas esféricas rígidas rugosas, ha obtenido una expresión para el factor de termodifusión en el caso de que las moléculas tengan igual masa e igual diámetro. En este caso pueden incluirse el sistema $^{13}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_3\text{D}$ aquí estudiado y el D_2/HT [7].

La expresión para α_{12} es bastante compleja, dependiendo de la concentración y de los momentos de inercia de las moléculas; no obstante en el caso de ser la concentración de uno de los componentes muy pequeña se simplifica reduciéndose a

$$\alpha_{12} = 10 \frac{3 - \bar{z}}{Q(z_1)} \frac{Q(z_1) - Q(\bar{z})}{P_1(z)}$$

cuando la concentración del componente 1 es 100 %.

Las expresiones $Q(x)$ y $P_1(x)$ son los polinomios

$$P_1(x) = -8x^3 - 22x^2 - 19x + 167$$

$$Q(x) = -52x^2 + 32x + 84$$

de los parámetros

$$z_1 = \frac{1 - K_1}{1 + K_2}; z_2 = \frac{1 - K_2}{1 + K_2}; \bar{z} = \frac{K_1 + K_2 - 2K_1K_2}{K_1 + K_2 + 2K_1K_2}$$

donde

$$K_1 = \frac{4\Theta_1}{m\sigma_1^2} \quad K_2 = \frac{4\Theta_2}{m\sigma_2^2}$$

siendo Θ_i , σ_i el momento de inercia y el diámetro molecular de las moléculas de especie i .

Tomando para los momentos de inercia, la media geométrica de los correspondientes a los tres ejes principales, tenemos [18]

$$\Theta(^{12}\text{CH}_3\text{D}) = 6,48 \cdot 10^{-40} \text{ gr. cm.}^2$$

$$\Theta(^{13}\text{CH}_4) = 5,47 \cdot 10^{-40} \text{ gr. cm.}^2$$

De las medidas experimentales de η y D deducimos el diámetro molecular para un modelo de esferas rígidas, en nuestras condiciones de trabajo $\sigma(\text{CH}_4) = 3,65 \text{ \AA}$.

Por lo tanto

$$\begin{aligned} K(^{12}\text{CH}_3\text{D}) &= K_1 = 0,069 \\ K(^{13}\text{CH}_4) &= K_2 = 0,058 \end{aligned}$$

y

$$z_1 = 0,871; \quad z_2 = 0,890; \quad \bar{z} = 0,882$$

de donde

$$\alpha ^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{13}\text{CH}_4 \text{ (teórico)} = 0,0014$$

Comparando este valor con el obtenido experimentalmente

$$\alpha ^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D} \begin{cases} \text{experimental} & + 0,003 \\ \text{teórico} & - 0,0014 \end{cases}$$

vemos que la teoría predice para el factor de termodifusión signo contrario del obtenido, mientras que su valor absoluto es del mismo orden.

En el sistema D_2/HT [21], ambos resultados experimental y teórico

$$\alpha \text{ D}_2/\text{HT} \begin{cases} \text{experimental} & + 0,028 \\ \text{teórico} & + 0,003 \end{cases}$$

coinciden en signo, pero el teórico es 10 veces más pequeño que el experimental.

De lo visto se puede deducir únicamente que esta teoría predice el efecto de la transferencia de energía interna de rotación sobre el factor de termodifusión; pero los resultados obtenidos por ella no están de acuerdo con los experimentales. Esto no es de extrañar a causa que dicho modelo no se ajusta plenamente a la realidad.

OBTENCION Y PURIFICACION DE LOS GASES

CH_4 De procedencia comercial contenía junto con algo de aire un 7 % de CO_2 . Para purificarlo de este CO_2 se hizo una disolución acuosa de potasa al 50 % en una botella metálica de 40 litros y se llenó hasta 40 atmósferas de metano. Efectuado lo cual, y después de varios días, se hizo pasar este metano libre de CO_2 por una torre de secado llena de potasa para absorber la pequeña cantidad de vapor de agua que le acompaña. Finalmente fue destilado y posteriormente rectificado en una columna.

CD_4 Se había utilizado en otras experiencias anteriores y se obtuvo por deuteración catalítica de CO_2 y por rectificación posteriormente purificado.

CH_3D De experiencias anteriores se obtuvo por descomposición de yoduro de metilmagnesio con agua pesada.

$^{13}\text{CH}_4$ Proviene de un proceso de separación efectuado con la columna de termodifusión por el Prof. K. Clusius.

$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ Fueron obtenidas por K. Clusius y M. Huber [22] en una experiencia efectuada con la columna de termodifusión.

Ne Comercial de pureza espectroscópica.

CONCLUSIONES

1.^a Se confirma, por el acuerdo encontrado entre nuestros resultados en el sistema $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$ y los obtenidos para el mismo sistema en un aparato libre de convección, la posibilidad de determinar el factor de termodifusión mediante la columna de Clusius-Dickel.

2.^a Hemos determinado el distinto comportamiento que tienen las moléculas isotópico-isobáricas $^{13}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ en termodifusión. Dicho comportamiento se ha medido en sistemas compuestos por cada una de estas moléculas con ^{20}Ne y ^{22}Ne así como en el sistema formado por ellas mismas. Concuerdan plenamente entre sí los resultados obtenidos en todos estos sistemas.

3.^a Para los sistemas Neón/Metano normal (sin átomos de deuterio) hemos ajustado los parámetros correspondientes a una interacción molecular del tipo Lennard-Jones [6, 12], pudiendo expresar teóricamente los resultados con buena aproximación. Por el contrario no se pueden explicar cuantitativamente los resultados para los otros sistemas Neón/Metano aquí medidos.

4.^a La influencia del tamaño de las moléculas sobre el factor de termodifusión se pone de manifiesto en los resultados obtenidos en los sistemas $^{22}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$ y $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CD}_4$. En el primero, dicho factor es muy pequeño a pesar de una diferencia de masa de dos unidades atómicas y en el segundo, donde ambos componentes tienen la misma masa, el factor de termodifusión es negativo. En los resultados obtenidos en estos dos sistemas influye el momento de inercia de las moléculas del metano sin que podamos decir en qué grado.

5.^a La separación efectiva de una columna de termodifusión para moléculas del metano con carbonos trece y doce aumenta cuando se añade Neón, pudiendo utilizar el ^{22}Ne en el sistema $^{13}\text{CD}_4/^{12}\text{CD}_4$ como gas "filtro" incrementándose así notablemente el rendimiento de una columna de termodifusión para dicho sistema.

6.^a Se confirma, de los resultados obtenidos en los sistemas $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ y $^{12}\text{CD}_4/^{12}\text{CH}_4$, lo que predice la teoría desarrollada por Chapman de que el factor de termodifusión para mezclas isotópicas es independiente de la concentración.

7.^a Encontramos, en nuestras condiciones de trabajo, para el factor de termodifusión en el sistema $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ el valor 0,003. La teoría, cuando se suponen únicamente interacciones debidas a fuerzas centrales, predice un valor cero del factor de termodifusión para este sistema.

8.^a Los resultados obtenidos en los sistemas binarios de moléculas isotópicas del metano se interpretan mejor si al término que da la dependencia del factor de termodifusión con la masa se añade un nuevo término proporcional a la diferencia relativa de los momentos de inercia.

9.^a La fórmula teórica, obtenida por Trübenbacher para moléculas isotópico-isobáricas partiendo del modelo de moléculas esféricas rígidas rugosas, da para el sistema $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ un valor del mismo orden pero de signo contrario al obtenido experimentalmente. En otro trabajo efectuado sobre

el sistema D₂/HT el resultado experimental concuerda con el teórico en signo pero es diez veces mayor en magnitud. Sería conveniente, por lo tanto, extender el mismo desarrollo teórico a otros modelos moleculares que se aproximen más a la realidad, por ver si con ellos se pueden encontrar fórmulas que estén de acuerdo con estos resultados.

Agradecemos

Al Prof. Dr. K. Clusius la dirección de este trabajo realizado en el Instituto de Física Química de Zürich.

Al Prof. Dr. J. Casas por sus consejos y ayuda.

A la Fundación Juan March por su ayuda económica y a la J. E. N. por los medios puestos a nuestra disposición.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. CHAPMAN y PHIL. TRANS: *Roy Soc.* 216, 279, (1961), A, 217, 115, (1917).
- [2] D. ENSKOG: *Disertación*, Upsala (1917). Svensk. Vet. Akad., Archiv. f. Mat., Ast. och. Fys. 16, 1, (1921).
- [3] K. CLUSIUS y P. FLUBACHER: *Helv. Chim. Acta* 41, 2323 (1958).
- [4] E. W. BECKER y E. DÖRNENBURG: *Naturwis* 37. 165 (1950).
- [5] E. W. BECKER y W. BEYRICH: *J. Phys. Chem.* 56, 911 (1952).
- [6] A. E. DE VRIES: *Disertación*, Amsterdam (1956).
A. E. DE VRIES, A. HARING y W. SLOTS: *Physica* 22, 247 (1956).
A. E. DE VRIES, A. HARING y W. SLOTS, en J. Kistemaker y otros: *Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation*, pág. 478, Amsterdam (1958).
- [7] J. SCHIRDEWAHN: *Disertación*, Mainz (1960).
J. SCHIRDEWAHN, A. KLEMM y L. WALDMAN, *Z. Naturforschg.* 16a, 133 (1961).
- [8] S. CHAPMAN y T. G. COWLING: *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, página 144. Cambridge at the University Press (1960).
- [9] K. CLUSIUS y M. HUBER: *Z. Naturforschg.* 10a, 230 (1955).
- [10] K. CLUSIUS y M. HUBER: *Z. Naturforschg.* 10a, 557 (1955).
- [11] K. CLUSIUS y G. DICKEL: *Zeit. f. Phys. Chem. B.* 44, 397 (1939).
- [12] FURRY, JONES y ONSAGER. *Rev. Mod. Phys* 55, 1083 (1939).
C. JONES y FURRY. *Rev. Mod. Phys.* 18, 153 (1946).
Bardeen *Rev. Mod. Phys.* 57, 35 (1940).
L. WALDMANN: *Z. Phys.* 114, 53 (1939).
- [13] H. JENSEN, Z.: *Angew. Chem.* 54, 405 (1941).
- [14] Arthur FISCHER: *Disertación*. Universidad de Zürich (1959).
- [15] J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS y R. B. BIRD: *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley and Sons (1954).
- [16] BROWN, HARRISON: *Phys. Rev.* 58, 661 (1940).
- [17] MAX HUBER: *Disertación*. Universidad de Zürich (1952).
- [18] KLAUS CLUSIUS: *Z. f. Elektrochemie* 44, 21 (1938).
- [19] NIER: *Phys. Rev.* 56, 1009 (1939).
- [20] DAVENPORT y WINTER. *Trans. Faraday Soc.* 47, 1.160 (1951).
- [21] E. TRÜBENBACHER: *Z. Naturforschg.* 17 a, 539 (1962).
- [22] K. CLUSIUS, M. HUBER: *Experientia* 6, 262 (1950).

NUEVAS APORTACIONES A LA QUIMICA DE RETAMINA E ISO-RETAMINA

p o r

JOSÉ M.^a GAVILÁN RODRÍGUEZ

P A R T E T E O R I C A

I N T R O D U C C I O N

Continuando las investigaciones que se realizan en este laboratorio sobre alcaloides de las Papilionáceas, nos ha sido asignado por el Prof. I. Ribas el hacer un nuevo estudio sobre la química de la retamina, con el fin de llegar al total esclarecimiento de su fórmula estructural.

En primer lugar, haremos una breve historia de la química de dicho alcaloide.

La retamina fue encontrada por primera vez por Battandier y Malosse¹ en la Retama *Sphaerocarpa* Boiss, del Norte de Africa, tribu Genisteas, familia Papilionáceas, en el año 1897. Este mismo año es nuevamente estudiada por dichos autores² y hasta 1933 no se vuelve a investigar sobre este tema, siendo P. Valier³ el autor del tercer trabajo. De nuevo Wunschendorff y P. Valier⁴ estudian dicho alcaloide en 1933; en 1946 I. Ribas, A. Sánchez y E. Primo⁵ publican los resultados de un detenido estudio sobre aquél, este mismo año E. P. White⁶ de Nueva Zelanda investiga sobre el mismo tema y finalmente I. Ribas y F. Fraga^{7,8} en los años 1949-1951 llegan a conclusiones interesantes sobre su estructura.

La retamina fue encontrada también en la Retama monosperma, Lam de Punta Umbría (Huelva), por la Srta. Vázquez e I. Ribas⁹ y en Retama Raetam, Webb y Berth de Egipto por el sueco F. Sandberg¹⁰.

Respecto a su acción farmacológica, los españoles Del Río y Ruiz Gijón¹¹ la ensayaron comparativamente con pachicarpina y esparteína, sobre la movilidad uterina del cobaya, habiendo encontrado una actividad occitó-

1 Battandier y Malosse, *Compt. Rend.* (1897), 125, 360.

2 Battandier y Malosse, *Compt. Rend.* (1897), 125, 450.

3 P. Valier, *Bull. Sci. phar.* 53, 520 (1933).

4 Wunschendorff y Valier, *Bull. Sci. phar.* (1933), 53, 604.

5 I. Ribas, A. Sánchez y E. Primo, *Anales fis. y quím.* (1946). 42, 516.

6 E. P. White, *J. Sci. Tech.*, 27 B, 474 (1946), Nueva Zelanda.

7 I. Ribas y F. Fraga, *Anales Real Soc. Esp. de Fís. y Quím.*, 45, 1426 (1949).

8 I. Ribas y F. Fraga, *Anales Real Soc. Esp. de Fís. y Quím.* 46, 665 (1950).

9 Vázquez Gesto e I. Ribas, Tomo correspondiente al XXVIII Congreso Intern. de Quím. Ind. 1955.

10 F. Sandberg, *Svensks farmaceutsk tidskrift*, 61, 345 (1957).

11 Del Río y Ruiz Gijón, *Farmacognosia*, XII, 183, (1952).

cica 1,6 veces superior a la de esta última. En 1955 fue ensayada por el farmacólogo francés Raymond-Hamet¹², quien encontró que la retamina refuerza enormemente la amplitud de las oscilaciones de la presión carotídea.

De los trabajos indicados se deduce lo siguiente:

1.º Que la fórmula empírica de la retamina es: $C_{15}H_{26}N_2O$ (dada por análisis de C, H y determinación de masa molecular por primera vez por Battandier y Malosse y comprobada por I. Ribas, A. Sánchez y E. Primo.

2.º Que el oxígeno de la molécula forma parte de una función alcohólica. (Habiendo sido obtenido el acetato por I. Ribas, A. Sánchez y E. Primo y por E. P. White. El fenil-uretano por I. Ribas, A. Sánchez y E. Primo y el éster benzoico por I. Ribas y F. Fraga.)

3.º Que el esqueleto carbono-nitrogenado es idéntico al de la esparteína. (Demostrado por I. Ribas y F. Fraga al reducir retamina a pachicarpina = d-esparteína).

Con todos los hechos experimentales citados queda bien demostrado que la retamina es una hidroxí-esparteína, faltando sólo por aclarar la naturaleza de la función alcohólica y su situación en la molécula, siendo precisamente estos los dos objetos de nuestra investigación, para llegar como se ha dicho en un principio, al total esclarecimiento de su fórmula estructural.

Sobre la naturaleza y posición del hidroxilo alcohólico han sido iniciados los estudios por I. Ribas, A. Sánchez y E. Primo⁵ y continuado por I. Ribas y F. Fraga⁷. En el primero, estudian la oxidación de la retamina con anhídrido crómico, permanganato potásico y mezcla crómica, interpretando los resultados de ellas como señal evidente de que el hidroxilo no se encuentra situado sobre carbono secundario y de esto el que se recupere en su mayoría la retamina inalterada, pues el átomo de oxígeno del oxidante se invertiría en oxidar profundamente a ácidos un alcohol terciario, proceso que consume mayor cantidad de oxígeno. Hacen luego una serie de experiencias, en las que van aumentando sucesivamente el número de átomos de oxígeno por molécula de base. Por otro lado, intentan la deshidratación del alcaloide por la acción del calor y mediante ácido sulfúrico, no consiguiéndolo en ambas experiencias y recuperando por lo tanto el producto inalterado.

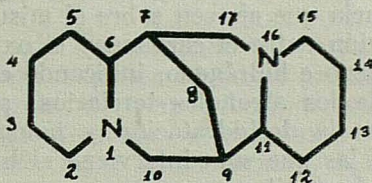
En el segundo de los trabajos citados últimamente y debido como ya queda dicho a I. Ribas y F. Fraga⁷, con objeto de saber lo más posible sobre el grupo hidroxilo de la retamina, hacen determinación del hidrógeno activo, encontrando que a la temperatura ambiente tiene uno y que no adiciona ninguna molécula de yoduro de metil-magnesio. Observan también, que el hidroxilo reacciona con el magnesiano de un modo enérgico, muy superior a la benzoina, a pesar de ser esta un alcohol secundario. En la benzoilación de la retamina comparan su comportamiento con los aminoalcoholes estudiados por B. K. y K. N. Campbell¹³. Estos investigadores, demuestran que la facilidad de benzoilación aumenta a medida que dismi-

12 Raymond-Hamet, Compt. Rend. Acad. Scien, París, 240, 2092 (1955).

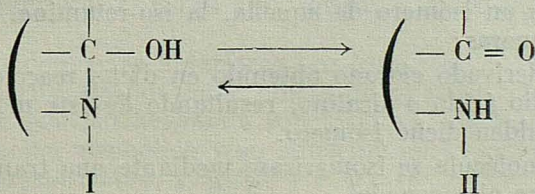
13 B. K. y K. N. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 60, 1372 (1938).

nuye la distancia entre los grupos hidroxilo y amino. Encuentran que, cuando el número de carbonos n es 1 ó 2, la benzoilación se realiza en frío. La retamina se comporta de un modo análogo. En el estudio comparativo del pH de las disoluciones de su éster benzóico y sus clorhidratos, llegan a la conclusión de que la pérdida de basicidad del éster es igual para los dos grupos amino, lo que explican situando el grupo hidroxilo equidistante de los dos nitrógenos de la molécula. Intentan la deshidratación de la retamina con yoduro de metil-magnesio y con ácido oxálico anhidro sin conseguirlo en ambos casos. Un tercer intento, en idénticas condiciones a las descritas por B. K. y K. N. Campbell¹³ para los amino-alcoholes terciarios, que aún en el caso de mayor influencia, que es cuando ambas funciones están sobre carbonos contiguos, consiguen la deshidratación del alcohol por pirólisis del producto de adición de éste con el complejo de Grignard, el resultado también fue negativo para la retamina. Por último tratan esta base¹⁴ (en forma de diclorhidrato) con cloruro de tionilo y obtienen tres productos de dicha reacción, habiendo caracterizado dos de ellos, uno como el derivado clorado (formado por sustitución del hidroxilo por el halógeno) y el otro como un isómero de la retamina, que denominan iso-retamina. Como conclusión a todos estos hechos experimentales hacen una serie de consideraciones teóricas sobre la posición del grupo hidroxilo en la molécula y que dadas su interés indicaremos separadamente con detalle.

Teniendo en cuenta la numeración de Winterfeld para la molécula de la esparteína hacen las siguientes observaciones:



1.^a Que el grupo hidroxilo no debe encontrarse en las posiciones 2, 6, 10, 11, 15 y 17 porque la existencia de las funciones hidroxilo y amino sobre un mismo átomo de carbono forman una acumulación de funciones muy poco estable y aún en el caso de las moléculas más complejas se producirá, en mayor o menor grado, la forma II con un grupo carbonilo mediante el siguiente equilibrio:



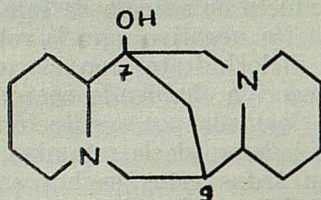
y en el que la fórmula II con un grupo carbonilo es fácil de reducir. En todos los casos en el que el grupo hidroxilo está sobre el mismo átomo de

14 Tesis Doctoral F. Fraga.

carbono que el nitrógeno, aquél se reduce fácilmente. La retamina no se reduce, como han demostrado I. Ribas y F. Fraga⁷, mediante la reducción electrolítica y Clemensen.

Por ora parte no se ha podido poner de manifiesto en la retamina la forma II mediante los reactivos característicos del grupo carbonilo.

2.^a Teniendo en cuenta las propiedades básicas del éster benzóico de la retamina, llegaron a la conclusión de que el grupo hidroxilo equidistaba de los dos átomos de nitrógeno y por lo tanto los átomos de carbono que cumplen esta condición son el 7, 8 y 9. Basándose en el trabajo de I. Ribas, A. Sánchez y E. Primo⁵, de que el hidroxilo debe ser terciario excluyen el 8 (que no cumple esta condición) y proponen para la retamina la fórmula siguiente:



en la que consideran las posiciones 7 y 9 idénticas, por desconocerse en aquella época la esteoquímica de los alcaloides lupínicos en C₁₅.

3.^a Explican el comportamiento anormal del grupo hidroxilo basándose en la doble influencia que ejercen sobre el mismo los dos grupos amino, que refuerzan la unión entre el carbono y el oxígeno, y por el contrario debilitan la del oxígeno e hidrógeno, indicando esto que no dé las reacciones características de los alcoholes terciarios, por intervenir en ellas el grupo OH (como son la deshidratación y halogenación) y en cambio sean fáciles aquellas en las que sólo interviene el hidrógeno (esterificación y reacción con yoduro de metil-magnesio).

T E M A

Teniendo en cuenta todo lo anterior, nos llamó poderosamente la atención la reacción de la retamina con cloruro de tionilo, pues el hecho de que se obtuviese un isómero de aquélla, la iso-retamina, sólo podía explicarse de tres maneras:

1.^a Que el derivado clorado obtenido en dicha reacción se hidrolizase, ya fuese en medio ácido o alcalino, resultando de este modo mediante una inversión de Walden dicho isómero.

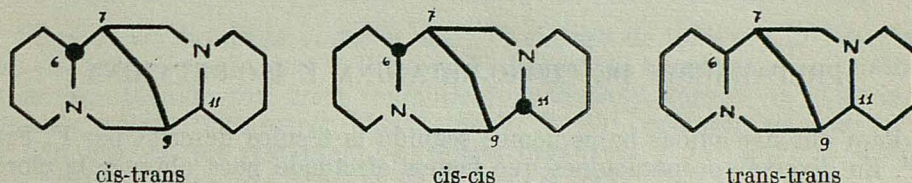
2.^a Que la molécula se isomerizase mediante una transformación en su esqueleto carbono-nitrogenado.

3.^a Que en la sustitución del hidroxilo de la retamina por el halógeno, o bien, en la hidrólisis del derivado clorado obtenido hubiese una transposición molecular.

De las tres indicadas, la primera sería una prueba evidente de que el

grupo alcohólico de la retamina era secundario, pues en este caso particular solamente puede producirse inversión de Walden en un átomo de carbono de tal naturaleza, ya que los terciarios por pertenecer a un sistema tetracíclico rígido no tienen tal posibilidad y por consiguiente sólo en aquellos el hidroxilo puede ocupar dos posiciones diferentes. De todos los carbonos secundarios, el único que explicaría las reacciones de la base, como ya indicaron I. Ribas y F. Fraga⁷, es el 8, pues además de equidistar de los dos nitrógenos para interpretar la pérdida de basicidad del éster benzóico, aclararía el motivo de la imposibilidad de deshidratación del alcohol, ya que estando situado en dicho átomo de carbono no podría formarse un doble enlace con los adyacentes, 7 y 9, ambos cabeza de puente, pues contradiría la regla de Bredt.

La segunda manera de las citadas para explicar la formación de la iso-retamina, o sea mediante una isomerización en el esqueleto carbononitrogenado de la molécula, podría interpretarse teniendo en cuenta la fórmula estereoquímica de los alcaloides lupínicos en $C_{15}^{15,16}$, en la que el



puente metilénico que une los carbonos 7 y 9 es fijo y está en posición "cis", o sea, en un plano superior al papel (señalándolo por este motivo con un trazo grueso), pudiendo ocupar los hidrógenos de los carbonos terciarios 6 y 11 independientemente las posiciones "cis" o "trans" respecto al referido puente, dando lugar en la fórmula $C_{15}H_{26}N_2$ a las tres formas: cis-trans (idéntica a la trans-cis), cis-cis y trans-trans, equivalentes respectivamente a la esparteína, α -iso-esparteína y β -iso-esparteína. Existía pues la posibilidad de que retamina e iso-retamina fuesen diastereoisómeros, diferenciándose únicamente en la posición de uno de los referidos átomos de hidrógeno de los carbonos terciarios citados. En el caso de que esto último sucediese realmente, los productos de reducción de las bases, retamina e iso-retamina, serían diferentes y corresponderían respectivamente a esparteína (ya demostrado por I. Ribas y F. Fraga⁸) y a un diastereoisómero de esta última.

Todas las consideraciones anteriores nos indujeron a investigar con detenimiento la reacción del alcaloide objeto de nuestro estudio con cloruro de tionilo, ya que podrían llegarse a conclusiones interesantes sobre la naturaleza de la función alcohólica y su situación en la molécula, pues como ya se ha dicho anteriormente, I. Ribas y F. Fraga⁷ habían propuesto la posición 7 o su equivalente la 9 y por consiguiente el fin que nos proponíamos era aclarar en cuál de aquellas podría encontrarse el OH, pues al no

15 L. Marion, Bull. de la Soc. de France (1954), 1193.

16 F. Galinovsky, Monats, 86, 1014 (1955).

ser idénticas se consideraba necesaria una revisión, teniendo ya en cuenta la estereoquímica citada para los alcaloides lupínicos y llegar además sin ningún género de dudas a demostrar su fórmula estructural.

Empezamos pues, por aclarar si en dicha reacción con cloruro de tionilo había una inversión de Walden, y para ello debíamos efectuar los siguientes procesos:

a) Comprobar si por hidrólisis de cloro-retamina se producía iso-retamina.

b) Tratar iso-retamina con cloruro de tionilo, para preparar el derivado clorado correspondiente.

c) Comprobar si por hidrólisis de la base clorada obtenida en el proceso anterior se producía retamina.

Si estas tres comprobaciones eran positivas y el producto de reducción de todas las bases era el mismo, se llegaba sin ningún género de dudas a demostrar que en esa serie de reacciones había inversión de Walden, pues quedaba cerrado el ciclo.

PREPARACION DE CLORO-RETAMINA E ISO-RETAMINA

Para obtener ambas bases hemos seguido la técnica descrita por F. Fraga¹⁴. En diversas preparaciones que hemos efectuado para obtener la cloro-retamina y la iso-retamina observamos que al tratar la retamina (en forma de diclorhidrato) con cloruro de tionilo si el tiempo de calentamiento era de más de dos horas y se hacía a 100° en baño de agua, liberando finalmente las bases con sosa concentrada, se obtiene casi exclusivamente la iso-retamina y una pequeña fracción de base clorada, no apareciendo ni las mínimas trazas del producto cuyo clorocincato es insoluble en agua. Por el contrario, cuando el período de calentamiento era aproximadamente de 30-45 minutos y a 80-85° en baño de parafina y se liberaban las bases con amoníaco concentrado, se obtiene con buen rendimiento la cloro-retamina y la base de clorocincato insoluble en agua; en esta segunda operación no obtuvimos iso-retamina.

Teniendo en cuenta lo anterior modificamos la técnica de preparación de cloro-retamina e iso-retamina variando convenientemente la temperatura y tiempo de calentamiento, para obtener con buen rendimiento la base que pretendíamos preparar.

ANÁLISIS DE LA ISO-RETAMINA Y DETERMINACION DE SU MASA MOLECULAR

Como F. Fraga¹⁴ basaba el hecho de que la iso-retamina era isómero de la retamina en los análisis de un solo elemento de la base libre, monoiódhidrato, clorocincato, cloromercuriato (de éste Cl y Hg), picrato y derivado benzoylado, nosotros con el fin de comprobar el referido hecho, hemos efectuado un análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno de la base libre

y además realizamos una determinación de la masa molecular de aquella por Rast en alcanfor.

Ambas pruebas nos pusieron de manifiesto claramente que la fórmula empírica de iso-retamina es $C_{15}H_{26}N_2O$ y por consiguiente idéntica a la de retamina.

a. HIDRÓLISIS DE LA CLORO-RETAMINA

La cloro-retamina fue obtenida siguiendo la técnica descrita por I. Ribas y F. Fraga¹⁴ y purificada a través de su perclorato. Ha sido hidrolizada en frío con sosa alcohólica, obteniéndose con buen rendimiento una base sólida que fue identificada con iso-retamina.

Esto puede explicar fácilmente el que se haya obtenido el isómero de la retamina directamente en la reacción con Cl_2SO , pues el producto clorado pudo haberse hidrolizado al liberar las bases con NaOH concentrada.

b. TRATAMIENTO DE LA ISO-RETAMINA CON CLORURO DE TIONILO

Hemos verificado la reacción entre el cloruro de tionilo y la iso-retamina del mismo modo que I. Ribas y F. Fraga¹⁴ lo hacen para la retamina, y se ha obtenido con buen rendimiento una base clorada, la cloro-iso-retamina, sólida, totalmente blanca, de P. F. 90° , bastante soluble en éter y aún más en los restantes disolventes orgánicos y de $[\alpha]_D^{21} = +31,3^\circ$. Su análisis concuerda para la fórmula $C_{15}H_{25}N_2Cl$.

Se han preparado las siguientes sales:

Perclorato, P. F. $253-254^\circ$, cristalizado de metanol.

Picrato, P. F. $208-209^\circ$, cristalizado de etanol.

c. INTENTOS DE HIDRÓLISIS DE LA CLORO-ISO-RETAMINA

Habiendo efectuado este experimento con sosa alcohólica en frío, o sea, en las mismas condiciones que con la cloro-retamina, no hemos conseguido hidrolizar la base, recuperando el producto totalmente inalterado. Esto concuerda con la reacción de la iso-retamina con cloruro de tionilo, en la que solamente se ha obtenido el derivado clorado, mientras que en el caso de la retamina, como ya hemos indicado, además del correspondiente cloro derivado se obtiene su isómero, indicando ambas experiencias que la cloro-retamina es más fácilmente hidrolizable.

En todos los ensayos que indicamos a continuación, hemos calentado a baño maría y hemos empleado como agentes hidrolíticos los siguientes: sosa alcohólica, disolución hidroalcohólica de carbonato sódico, sosa acuosa, arrastre con vapor de agua en medio alcalino (basándose en el hecho de que la retamina se arrastra en dichas condiciones), y por último bicarbonato sódico, siguiendo la técnica descrita por Price, Pholand y Velzen¹⁷ para las β -cloro-aminas. En todas estas experiencias se ha obtenido un aceite rojo-violeta (semejante a una disolución de permanganato potásico cuando el producto se disuelve en alcohol o acetona), que suponemos sea

17 Price, Pholand y Velzen, *Organic Chemistry*, 12, 308 (1947).

el resultado de una oxidación en la molécula, ya que en alguna de ellas ha tomado dicho color mientras se concentraba el extracto etéreo y en otras al ponerse la base en contacto del aire, después de haber sido destilado el disolvente.

Ultimamente hemos hallado la técnica adecuada para purificar y aislar este producto, la cual se describe más adelante, con el fin de caracterizarlo.

Como en los anteriores intentos de hidrólisis de la cloro-iso-retamina se han empleado reactivos iónicos, que generalmente producen inversión, sin conseguir nuestro propósito de sustituir nuevamente el halógeno por el OH y obtener retamina, hemos pensado en realizar un ataque directo al halógeno tratando la cloro-iso-retamina con compuestos de plata que no producen inversión, debiéndose obtener en este caso, como producto resultante, iso-retamina.

Basábamos nuestro razonamiento, de que el ataque directo al halógeno podría tener lugar, en el resultado del tratamiento de la iso-retamina con cloruro de tionilo, reactivo éste que según Hughes, Ingold, Masterman y Scott¹⁸ no produce inversión, y con el que hemos obtenido nosotros con muy buen rendimiento el derivado clorado correspondiente, la cloro-iso-retamina.

INTENTOS DE HIDROLISIS DE CLORO-ISO-RETAMINA CON COMPUESTOS DE PLATA

Primeramente hemos tratado cloro-iso-retamina con nitrato de plata en medio nítrico y en caliente, obteniéndose el aceite rojo-violeta de ensayos anteriores y una pequeña fracción de base inalterada.

No conseguido nuestro propósito con el ensayo anterior, efectuamos la reacción de la base con óxido de plata húmedo, preparado en el momento, y calentando a baño maría un corto intervalo de tiempo. Una vez filtrado el cloruro de plata, se aísla y purifica el producto resultante de la reacción, que como en los restantes experimentos es un aceite rojizo que no se ha podido caracterizar.

Como podía existir la posibilidad de que el producto de hidrólisis de la cloro-iso-retamina, ya fuese retamina o iso-retamina, se oxidase con aquéllas, pues en casos similares así sucede, como son al tratar la esparteína y la lupanina con óxido de plata dando respectivamente productos de oxidación no identificados en la primera e hidroxilupanina en la segunda¹⁹, hemos creído interesante el repetir esa experiencia con las dos bases hidroxiladas objeto de nuestro estudio, y averiguar de este modo, si el aceite obtenido en los intentos de hidrólisis del producto clorado era debido a oxidación posterior a dicha reacción.

18 Hughes, Ingold, Masterman y Scott. J. Chem. Soc. 1267 (1937).

19 O. E. Edwards y F. H. Clarke. Canad. J. Chem. 32, 245 (1954).

TRATAMIENTO DE RETAMINA E ISO-RETAMINA CON COMPUESTOS DE PLATA

a) *Retamina con óxido de plata en frío*

A la base disuelta en etanol se le adiciona el óxido de plata húmedo (mol/mol) recién preparado y la mezcla se agita durante varias horas. Una vez filtrado y eliminado el disolvente se identifica el producto obtenido como el de partida inalterado.

b) *Retamina con óxido de plata en caliente*

Se efectúa el experimento del mismo modo que el anterior, pero esta vez calentando a baño maría durante una hora. En el intervalo del calentamiento se forma en las paredes del erlenmeyer un espejo de plata. Elaborado el producto resultante de idéntica manera que cuando se hizo en frío, se identificó en su totalidad con retamina.

c) *Iso-retamina con carbonato de plata*

A la base disuelta en alcohol-agua se le adiciona ácido sulfúrico hasta acidez al congo y luego carbonato de plata (mol/mol), calentando la mezcla a baño maría durante varias horas. Elaborado el producto se obtuvo una base que se identificó con iso-retamina.

d) *Iso-retamina con carbonato de plata*

Una vez disuelta la base en alcohol-agua se le adiciona el carbonato de plata (1 mol de base/2 mol de carbonato) y se calienta a baño maría durante una hora. En las paredes del erlenmeyer se forma un espejo de plata. Después de eliminado el disolvente se elabora el producto obteniéndose una base sólida que se identifica con la de partida.

e) *Iso-retamina con óxido de plata en caliente*

A la disolución etanólica de la base se le adiciona óxido de plata húmedo (mol/mol) recién preparado y se calienta la mezcla durante una hora. Después de eliminar completamente el alcohol se purifica el producto resultante, que se identifica con iso-retamina.

Los anteriores ensayos eran demostrativos de que retamina e iso-retamina no se oxidaban en esas condiciones con los compuestos de plata indicados, y por consiguiente, los productos obtenidos en los intentos de hidrólisis de la cloro-iso-retamina eran debidos únicamente a otro mecanismo de reacción. Como en todos los experimentos mencionados, en los cuales el producto final fue el aceite rojo-violeta, el cloro se eliminó de la molécula de la base, pues en la disolución se hizo patente, una vez efectuada la reacción, la presencia del ion cloruro y dicho aceite da reacciones de doble enlace con disolución de permanganato potásico en medio ácido, en los citados ensayos debe eliminarse una molécula de clorhídrico de la base.

clorada, y el producto resultante con un enlace etilénico se oxidaría en presencia del aire, como sucede en casos similares en varias deshidroespartéinas²⁰.

No habiendo conseguido nuestro propósito de hidrolizar la cloro-iso-retamina, hemos pensado sustituir dicho átomo de cloro por yodo, con el fin de probar si de esta forma se hidrolizaba más fácilmente y no daba lugar al aceite rojo-violeta que no pudimos caracterizar en todos los ensayos anteriores.

TRATAMIENTO DE LA CLORO-ISO-RETAMINA CON YODURO SODICO

Se sigue la técnica descrita por C. Weygand²¹, en la que se mezclan una disolución acetónica de yoduro sódico con otra de la base en el mismo disolvente y se calienta a baño maría durante cuatro horas. Una vez eliminado el disolvente y purificado el producto resultante, se caracteriza e identifica como la base de partida.

Pensamos finalmente en efectuar la reacción de la cloro-iso-retamina con acetato potásico, pues pretendíamos hacer el acetato de iso-retamina para hidrolizarlo seguidamente y obtener de este modo la base hidroxilada correspondiente, ya que en este caso podría esperarse que el resultado no fuese el mismo que en anteriores pruebas, pues el mecanismo era distinto.

TRATAMIENTO DE LA CLORO-ISO-RETAMINA CON ACETATO POTASICO EN MEDIO ACETICO

Siguiendo la técnica descrita para el cloruro de sitosterilo²², se disuelve la base en ácido acético glacial y se adiciona luego acetato potásico anhidro. A continuación se calienta la mezcla durante varias horas, al término de las cuales la reacción del ion cloruro es positiva en la disolución. Una vez elaborado el producto, se obtiene un aceite de mal aspecto que no se ha podido caracterizar.

Después de todo lo anterior, nos quedaba como vía más factible para probar si había inversión de Walden, el tratar la cloro-retamina con compuestos de plata, pues en el caso de que se regenerase, la retamina, tendríamos que por hidrólisis de la referida base y mediante dos reactivos diferentes, NaOH y el compuesto de plata, daba lugar a productos hidroxilados distintos y completábamos de este modo el semi-ciclo y por lo tanto demostrábamos que había la referida inversión.

20 N. J. Leonard, P. D. Thomas y V. W. Gash. J. Am. Chem. Soc. 77, 1552 (1955).

21 Organisch Chemische, pág. 220.

22 J. Am. Chem. Soc. 59, 2711 (1937).

HIDROLISIS DE LA CLORO-RETAMINA CON COMPUESTOS DE PLATA

a) *Hidrólisis con nitrato de plata*

A la disolución nítrica de la base se le adiciona nitrato de plata en exceso y la mezcla se calienta suavemente a baño maría, precipitando pronto ClAg. Una vez separado éste por filtración se elabora el producto resultante, que comparado cromatográficamente con iso-retamina resultó idéntico.

b) *Hidrólisis con óxido de plata*

Después de disolver la base en alcohol etílico, se le adiciona a la disolución óxido de plata húmedo preparado en el momento, y a continuación se agita la mezcla durante varias horas, aumentando con el tiempo el precipitado de cloruro de plata. Después de filtrar se aísla y purifica el producto que resulta de la reacción identificándolo cromatográficamente con iso-retamina, P. F. y P. F. mixto.

De las hidrólisis descritas para la cloro-retamina con sosa y compuestos de plata, parecía deducirse que la reacción de la retamina con cloruro de tionilo y la posterior formación de su isómero no transcurría mediante una inversión de Walden, pues el átomo de carbono 8 en la esparteína, como puede apreciarse en su fórmula espacial, tiene sus dos posiciones libres de todo impedimento estérico y por lo tanto el ataque al halógeno en las dos bases cloradas podría verificarse en ambas direcciones, o sea, directamente y por el lado opuesto, produciendo la correspondiente inversión.

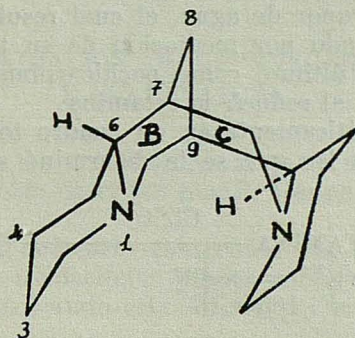


FIG. 1

De todo lo anterior y teniendo en cuenta además que el aceite rojo-violeta obtenido en los intentos de hidrólisis de la cloro-iso-retamina es portador de un enlace etilénico, el cual no puede existir en el átomo de carbono señalado anteriormente, pues como ya hemos dicho contradiría a la regla de Bredt, tendríamos que admitir que la referida reacción transcurre mediante isomerización del esqueleto carbono-nitrogenado o por transposición molecular, deduciendo de todo esto que el hidroxilo de retamina e iso-retamina no debe hallarse por consiguiente en C-8.

Apoya también esta teoría el hecho de la diferencia extraordinaria de reactividad entre los halógenos de ambas bases cloradas, pues si se encontrasen situados en C-8 serían axiales-ecuatoriales con relación a los anillos B y C (véase fig. 1) y por consiguiente sus propiedades muy semejantes. La única interpretación factible podía encontrarse si situamos al halógeno de la cloro-retamina en una doble posición β con respecto a los nitrógenos de la molécula (posiciones 7 y 9), para explicar su extraordinaria labilidad y en posición α , también con relación al nitrógeno, el de la cloro-iso-retamina, para interpretar la formación del enlace etilénico a partir de esta base clorada, mediante la eliminación de una molécula de ácido clorhídrico.

Para aclarar cuál de aquellos procesos tiene lugar, o sea, el de transposición molecular o el de isomerización del esqueleto carbono-nitrogenado, hay que recurrir a la reducción de las bases, pues ya hemos indicado que cuando tiene lugar este último, los productos resultantes tienen que ser diferentes.

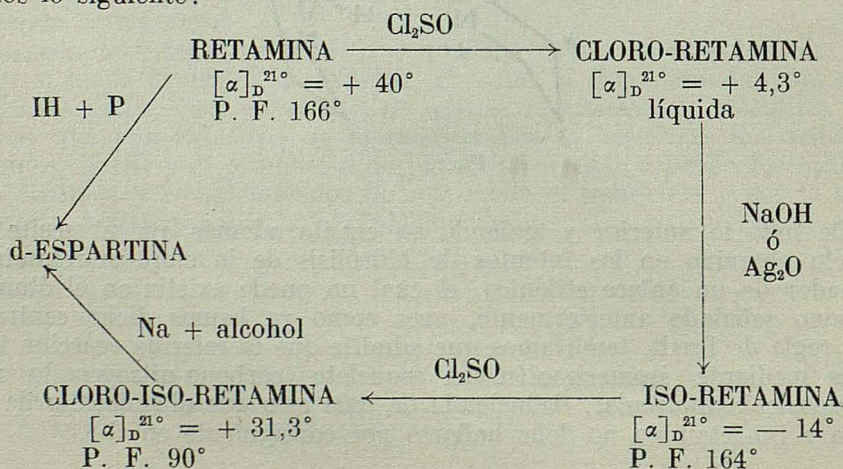
REDUCCION DE LA CLORO-ISO-RETAMINA CON SODIO Y ALCOHOL

Como ya I Ribas y F. Fraga¹⁴ habían intentado la reducción de la cloro-retamina con clorhídrico y cinc y con ese mismo ácido y estaño, sin conseguirlo en ambos ensayos, nosotros hemos eliminado estos dos métodos.

Para la reducción de la cloro-iso-retamina hemos elegido el conocido método de Bouveault y Blanc, con sodio y alcohol, el cual nos ha dado un magnífico resultado y un buen rendimiento.

Una vez eliminado el alcohol, el producto de reducción fue separado mediante arrastre con vapor de agua, el cual resultó ser un aceite incoloro, que hemos identificado por mediación de su picrato, su perclorato y poder rotatorio de este último, como pachicarpina = d-esparteína, o sea, el mismo que se obtiene al reducir la retamina.

Resumiendo esquemáticamente en un cuadro todas las reacciones efectuadas con las bases, a las que se le determinó su poder rotatorio, tendríamos lo siguiente:



Como la primera base y la última, o sea, retamina y cloro-iso-retamina respectivamente, poseen el mismo esqueleto carbono-nitrogenado, parecía lógico pensar que en esa serie de reacciones indicadas en el esquema no hay isomerización del referido esqueleto y que por consiguiente deben realizarse mediante una transposición molecular, o bien, a través de ambas, siendo esto último únicamente posible cuando se realiza de C-9 $\rightarrow$ C-11 o de C-7 $\rightarrow$ C-6.

Teniendo en cuenta todo esto, era muy interesante intentar de nuevo y por método específicos para alcoholes secundarios, la oxidación de las dos bases hidroxiladas, o sea mediante la reacción de Oppenauer, pues en el caso de que la retamina tuviese el hidroxilo situado en los carbonos 7 ó 9 y de existir la referida transposición, ambos productos debían recuperarse inalterados, ya que entonces tendrían el OH en carbonos vecinos y el de la iso-retamina no puede estar situado en el 10 ni en el 17, porque su perclorato debía ser entonces una sal de anhidronio, como ocurre para la 17-hidroxi-esparteína y 17-hidroxi-lupanina descritas en la bibliografía^{23, 19}, y en su espectro infrarrojo debía aparecer una banda alrededor de los 1.680 cm.^{-1} característica para el $>\text{C} = \overset{+}{\text{N}}<$, cosa que no ocurre como puede apreciarse en la fig. 2 b correspondiente al del monoperclorato de iso-retamina. Por otra parte, su análisis concuerda para la fórmula $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{ClO}_4\text{H}$, con su respectivo hidroxilo.

También en el caso de que hubiese una isomerización en el esqueleto carbono-nitrogenado y para las mismas condiciones indicadas anteriormente para la situación del OH de la retamina, los productos resultantes deberían ser los de partida.

INTENTOS DE OXIDACION DE OPPENAUER DE RETAMINA E ISO-RETAMINA

Para la elección de las condiciones en que debíamos realizar dicha reacción, hemos elegido las descritas por F. Galinovsky²⁴ para la 13-hidroxi-esparteína.

En primer lugar era necesario comprobar los reactivos que íbamos a emplear en las referidas oxidaciones y para ello hemos oxidado la colesteroína a colestenoína, identificando esta última por mediación de su semicarbazona.

a) *Ensayo con retamina*

La base disuelta en ciclohexanona se adiciona a una disolución de butilato terciario de aluminio en tolueno exento completamente de agua y la mezcla se calienta a reflujo durante varias horas. Una vez aislado y purificado el producto resultante de la reacción, se identifica en su totalidad con retamina inalterada.

23 M. Rink. Archiv der Pharmazie, 289, 695 (1956).

24 F. Galinovsky, Monatsch. 80, 864 (1949).

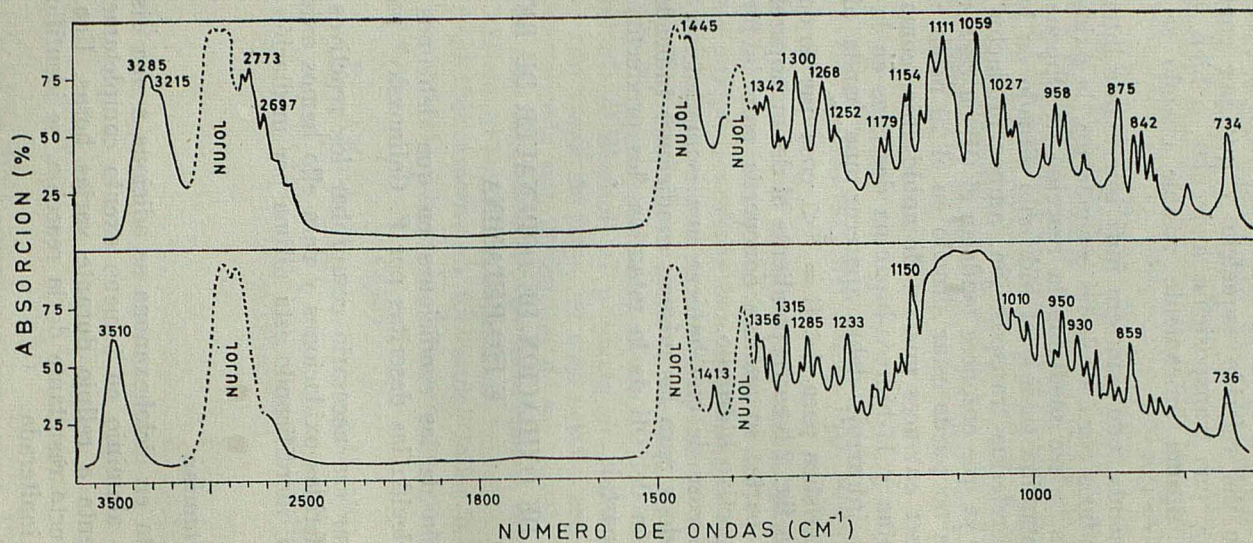


FIG. 2. — Espectros infrarrojos en nujol de: a) iso-retamina; b) monoperclorato de iso-retamina

b) *Ensayo con iso-retamina*

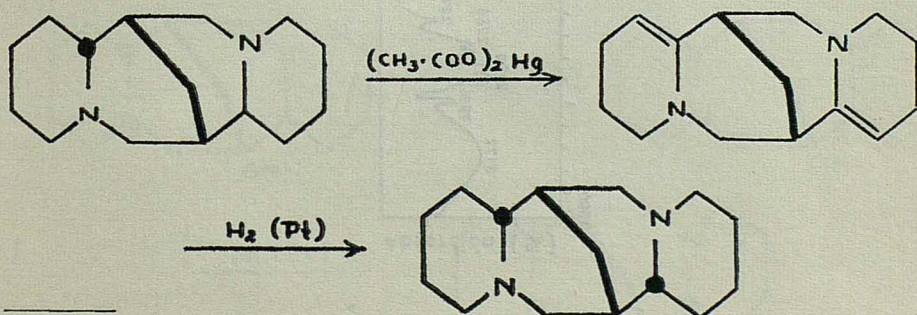
Hemos seguido idéntica técnica que la descrita anteriormente para la retamina y también hemos empleado la misma cetona y disolvente, o sea, ciclohexanona y tolueno respectivamente.

El producto final fue identificado con isoretamina, es decir, con la base de partida.

Después de estos dos experimentos, parecía lógico pensar que los hidroxilos de ambas bases eran terciarios y como consecuencia que podían estar situados en las posiciones 7 y 6 ó en 9 y 11, para retamina e iso-retamina respectivamente, o que dichos productos eran diastereoisómeros y por lo tanto con los OH en el mismo átomo de carbono, que podía ser el 7 ó el 9.

Como en todos los intentos de hidrólisis de la cloro-iso-retamina se ha producido una deshidrobase, hemos efectuado uno más con el fin de obtener ésta y caracterizarla, pues en el caso de que el halógeno de dicho producto clorado estuviese en posición α con relación al nitrógeno, como se ha dicho anteriormente, debería producirse una amina α , β —no saturada. Si se tiene en cuenta que el hidroxilo de la iso-retamina es terciario, la referida deshidrobase debería ser la Δ^5 -deshidroesparteína o la Δ^{11} -deshidroesparteína, originadas por deshidrogenación con acetato mercúrico de la esparteína²⁵ y α -iso-esparteína²⁰ respectivamente.

Ahora bien, como según Bohlmann²⁶, en moléculas del tipo de la esparteína los hidrógenos en "cis" de las posiciones 6 y 11 producen en el espectro infrarrojo bandas características a 2700-2800 cm^{-1} , las cuales también se encuentran en los espectros correspondientes de retamina e iso-retamina (como puede verse en las figs. 2 a y 3), hemos deducido, por lo tanto, que la deshidrobase que se origina por eliminación de una molécula de clorhídrico en la cloro-iso-retamina muy probablemente sería la Δ^{11} -deshidroesparteína y, por consiguiente, el producto resultante de su hidrogenación catalítica tendría que ser α -iso-esparteína. Esta base fue obtenida por primera vez sintéticamente por deshidrogenación de la esparteína con acetato mercúrico, con la creación de dos dobles enlaces, e hidrogenación catalítica posterior de los mismos^{21, 16}. El paso que se verifica de la serie cis-trans (esparteína) a la cis-cis (α -iso-esparteína) se basa en el hecho de que el hidrógeno en estas condiciones siempre entra en la posición "cis". El esquema de la transformación es el siguiente:



25 K. Winterfeld y C. Rauch. Arch. Pharm. 272, 273 (1934).

26 Bohlmann. Ber. 90, 653 (1957).

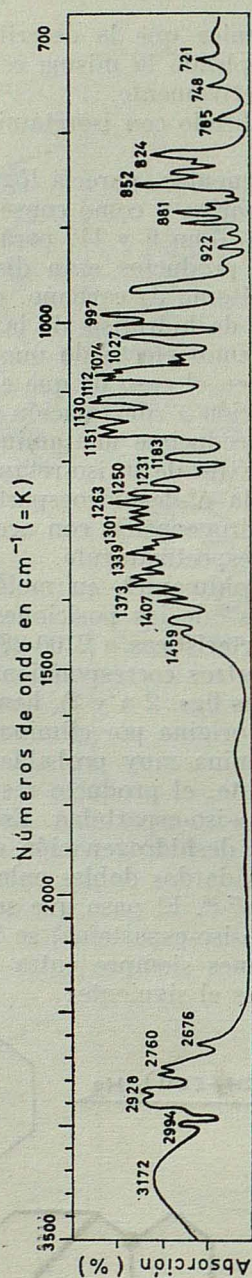


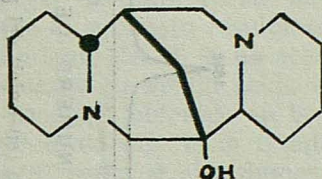
Fig. 3. — Espectro infrarrojo de retamina en nujol

Si realmente al hidrogenar la deshidrobase obtenida a partir de la cloro-iso-retamina se producía α -iso-esparteína, no quedaba duda alguna de que el halógeno se encontraba en C-11, pues la transformación de una serie a otra requiere la previa formación del doble enlace $C_{11} = C_{12}$.

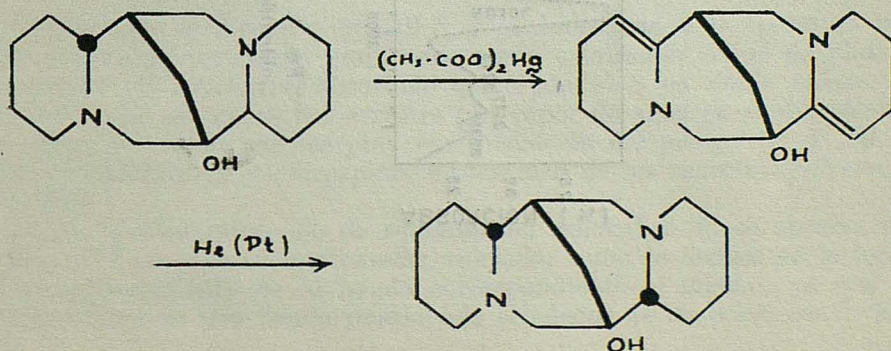
NUEVO TRATAMIENTO DE LA CLORO-ISO-RETAMINA CON OXIDO DE PLATA EN CALIENTE

La base disuelta en etanol fue mezclada con óxido de plata y la mezcla se calienta en baño maría suavemente durante cuarenta y cinco minutos. Una vez filtrado el cloruro de plata, se aísla y purifica el producto resultante de la reacción, que resultó ser un aceite rojizo. Este se disolvió en acético glacial y se hidrogenó catalíticamente. Purificado el producto que resulta por sublimación se identificó con α -iso-esparteína, por su P. F. 95-115° (o sea el de la base parcialmente hidratada), por cromatografía y por su espectro infrarrojo (fig. 4).

Del experimento anterior no cabía duda alguna de que el Cl de la cloro-iso-retamina se encontraba en C-11. Ahora bien, si se tienen en cuenta las propiedades indicadas para la retamina en toda la serie de trabajos que se citan, se deduce fácilmente que, la posición de su hidróxilo no puede ser más que en C-9, o sea que es una 9-hidroxi-d-esparteína, pues en C-11 no podrían explicarse la no deshidratación de la molécula y la dificultad de reducción de la misma.



Podía suceder, sin embargo, que iso-retamina tuviese el hidróxilo también en C-9 y fuese diastereoisómero de aquella. Esta posibilidad fue descartada basándose en un trabajo realizado en este Laboratorio por A. Durán, y que constituirá parte de su Tesis Doctoral, de deshidrogenación de la retamina con acetato mercúrico y rehidrogenación catalítica posterior, resultando el diastereoisómero correspondiente, o sea, la 9-hidroxi- α -iso-esparteína, que fue distinta de iso-retamina.



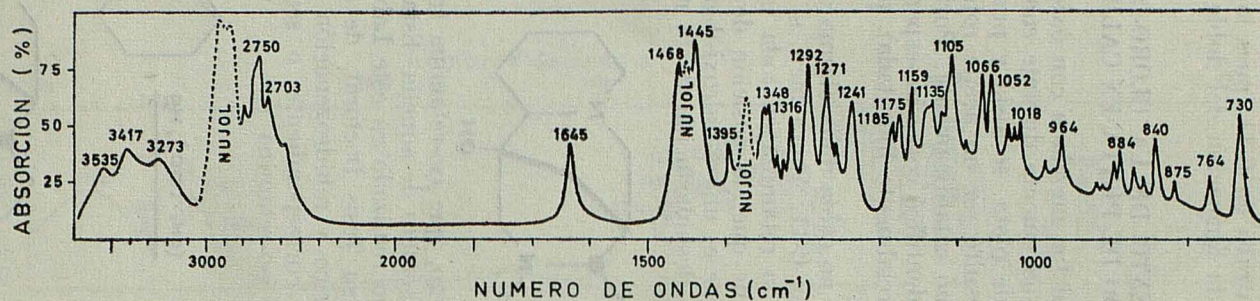
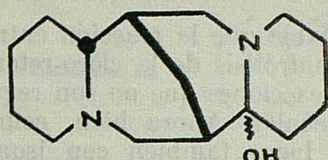


FIG. 4. — Espectro infrarrojo (en nujol) del producto de hidrogenación de la deshidrobase obtenida al tratar cloro-iso-retamina con óxido de plata, idéntico al de α -iso-esparteína

Quedaba pues claro que iso-retamina tiene el hidroxilo en C-11, faltando sólo por aclarar si éste ocupa una posición "cis" o "trans" con relación al puente metilénico en C-8, y a su vez que el OH de la retamina no puede encontrarse en C-11, pues si así fuese no sería posible la formación de la $\Delta^{5,11}$ -dideshidro-retamina y, por consiguiente, su posterior cambio de serie con la hidrogenación catalítica.



Una nueva confirmación de estas estructuras la tuvimos en un tratamiento de la retamina con pentóxido de fósforo con el fin de deshidratarla.

TRATAMIENTO DE LA RETAMINA CON PENTOXIDO DE FOSFORO

También en esta reacción hemos seguido la técnica descrita por F. Galinovsky²⁴ para la 13-hidroxi-esparteína.

La base, bien pulverizada, se mezcla íntimamente con pentóxido de fósforo y se calienta a 145-150° durante varias horas. Después de eliminar el exceso de P_2O_5 , se extrae el producto resultante de la reacción con éter, obteniéndose con un rendimiento del 60 % un aceite rojo, que produce reacción positiva de dobles enlaces en medio ácido con disolución de MnO_4K .

Para comprobar si el producto obtenido en la reacción es el que corresponde solamente a la deshidratación de la retamina, procedimos a la hidrogenación catalítica, para medir si el volumen de hidrógeno que debía absorber era el equivalente a un enlace etilénico y probar además de este modo si la base resultante de este último proceso era pachicarpina = d-esparteína, producto que también resulta de la reducción de la retamina, o un diastereoisómero de aquella.

Hidrogenación catalítica del aceite obtenido en el tratamiento de la retamina con pentóxido de fósforo

El producto se disuelve en $ClH N$ y se hidrogena a temperatura ambiente y presión ordinaria, empleando como catalizador óxido de platino. El volumen de hidrógeno absorbido correspondió a un doble enlace. La base resultante se separa por arrastre con vapor de agua en medio alcalino y se identifica como pachicarpina por mediación del picrato (P. F., P. F. mixto con picrato de pachicarpina, e identidad de los espectros infrarrojos de ambos).

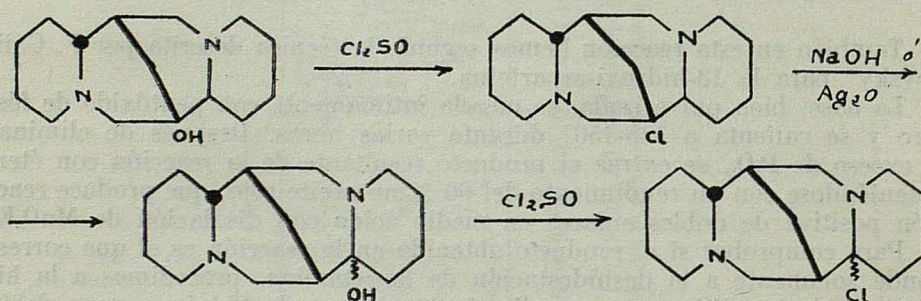
En el espectro infrarrojo de retamina en nujol (fig. 3), se observa que el OH ($3\ 172\ cm^{-1}$) está fuertemente asociado, como se deduce de la forma y del desplazamiento de la banda correspondiente al mismo, ya que un hidroxilo libre da una banda puntiaguda alrededor de los $3\ 500\ cm^{-1}$. Esto

explica el que dicha base sea muy poco soluble en éter, pues estando situado el OH en C-9, como se ha demostrado en este trabajo, podría tener lugar una asociación molecular, ya que encajaría una molécula tras otra.

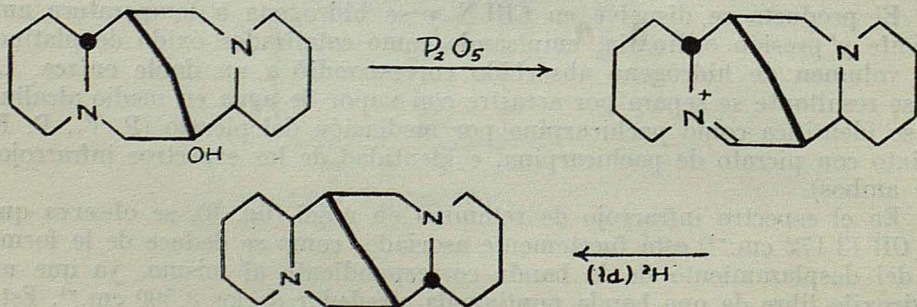
En el espectro infrarrojo de iso-retamina (fig. 2 a) en nujol, también se observa una asociación en el OH (3.285 cm^{-1}), pero en este caso de menor cuantía que en retamina y de aquí el que su solubilidad en éter también sea mayor.

Parece pues muy probable que la reacción entre retamina y cloruro de tionilo, con la posterior hidrólisis de la cloro-retamina y consiguiente formación de iso-retamina (reacciones que no son regresivas), transcurren mediante transposición molecular. Ahora bien, como ésta al verificarse de C-9 $\rightarrow$ C-11 puede tener lugar también con isomerización del esqueleto carbononitrogenado, como ya se ha dicho anteriormente, la posición del OH en iso-retamina y del halógeno en cloro-iso-retamina, ambos en C-11, no queda completamente fijada, pues falta por aclarar si su posición es "cis" o "trans" con respecto al grupo metilénico en C-8.

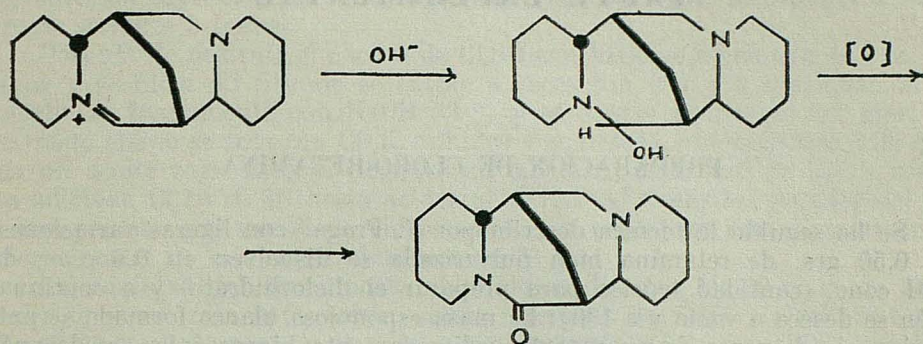
El siguiente esquema reproduce las reacciones que deben tener lugar:



En el tratamiento de la retamina con pentóxido de fósforo, con el fin de deshidratarla, como se ha obtenido una deshidrobase que por hidrogenación catalítica produjo d-esparteína, la transposición molecular no pudo tener lugar de C-9 $\rightarrow$ C-11, ya que entonces la Δ^1 -deshidroesparteína que debía formarse originaría al hidrogenarse en las condiciones citadas α -iso-esparteína. Por consiguiente dicha transposición tuvo que tener lugar de C-9 $\rightarrow$ C-10 y el esquema de la reacción sería el siguiente:



La deshidrobase originada en esta última reacción, o sea, la Δ^{10} -deshidroesparteína, en forma libre creemos se presentaría como pseudobase con su respectivo hidroxilo, es decir, como 10-hidroxi-d-esparteína y su estructura tiene la posibilidad de ser demostrada directamente al oxidarla por Oppenauer a la cetona correspondiente, la afilina, pues ésta está descrita en la bibliografía.



PARTE EXPERIMENTAL

PREPARACION DE CLORO-RETAMINA

Se ha seguido la técnica descrita por F. Fraga¹⁴ con ligeras variaciones. 0,50 grs. de retamina bien pulverizada se disuelven en 0,6 c. c. de ClH conc. (cantidad teórica para preparar el diclorhidrato) y a continuación se deseca a vacío y a 100°. La masa esponjosa blanca formada se pulveriza rápidamente, pues es extraordinariamente higroscópica, y después se introduce en un desecador sobre sulfúrico para eliminar la humedad absorbida durante la pulverización. Al diclorhidrato de retamina así preparado y completamente seco se le adiciona 0,6 c. c. de Cl₂SO y se calienta a 80-85° durante 45 minutos. En el extremo superior del refrigerante se coloca un tubo de Cl₂Ca para evitar que durante el calentamiento entre humedad. En este intervalo de tiempo la disolución se ha espesado y además ha tomado una coloración rojo-amarillenta. El exceso de Cl₂SO se destruye con trozos de hielo y luego se adiciona agua (6 c. c.) hasta precipitación completa y finalmente se filtra. El filtrado se extrae 3 veces con éter y a continuación se alcaliniza con NH₃ conc. y las bases se extraen con aquel disolvente. Después de secar el extracto etéreo con SO₄Na₂ anhidro se destila, obteniéndose 0,46 grs. de un aceite amarillo de buen aspecto.

El producto obtenido se disuelve en el volumen mínimo de metanol y a continuación se adiciona ClO₄H al 20 % hasta débil reacción ácida al tornasol. Se obtuvieron 0,50 grs. de un perclorato perfectamente cristalizado de P. F. 240-241°, que después de una recrystalización de metanol presenta un P. F. 243-244° y cuyo P. F. mixto con perclorato de cloro-retamina no desciende.

Poder rotatorio de cloro-retamina

La base fue obtenida a partir de su monoperclorato, liberándola con NH₃ conc. y extrayendo con éter. El extracto etéreo se secó con SO₄Na₂ anhidro.

0,0923 grs. de cloro-retamina se disuelven hasta 4 c. c. en alcohol absoluto, $c = 2,30\%$. Observada en un tubo de 1 dcm. se determinó un $\alpha_D^{21} = + 0,10^\circ$. De esto se deduce:

$$[\alpha]_D^{21} = + 4,3^\circ.$$

PREPARACION DE ISO-RETAMINA

3,32 grs. de retamina se disuelven en 3,8 c. c. de ClH conc. y a continuación se deseca a 100° y a vacío. Al diclorhidrato de retamina así obtenido y completamente seco se le adicionan 4 c. c. de Cl_2SO y bajo un refrigerante, en cuyo extremo se le acopla un tubo de Cl_2Ca , se calienta a baño maría durante 3 horas.

Después de destruir el exceso de Cl_2SO con hielo se adicionan 40 c. c. de agua y se filtra. El filtrado se extrae 3 veces con éter y a continuación se alcaliniza fuertemente con NaOH 33 % y se extrae de nuevo con éter. El extracto etéreo se seca con CO_2K_2 anhidro y se destila, obteniéndose 3,30 grs. de un aceite rojo. Este se disuelve en 6,5 c. c. de etanol de 96° y luego se adiciona $\text{Cl}_2\text{Zn H}_2$ 3N hasta acidez al congo. Al frotar las paredes del erlenmeyer con una varilla de vidrio empieza a cristalizar inmediatamente el clorocincato. De esta sal se obtuvieron 4,76 grs.

La totalidad del clorocincato obtenido se disuelve en 90 c. c. de agua caliente y se trata con carbón activo. Después de filtrar, alcalinizar con NaOH 33 % y extraer con éter, se seca el extracto etéreo con CO_2K_2 anhidro. Al destilarlo se obtuvieron 2,99 grs. de un sólido blanco perfectamente cristalizado, que después de una recristalización de acetona (11 vol.) presenta un P. F. de 164° y cuyo P. F. mixto con iso-retamina no desciende.

Análisis de Iso-retamina

	C %	H %	N %
Hallado	71,92	10,65	10,90
Calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$	71,93	10,47	11,19

Determinación de la masa molecular

Iso-retamina, 2.188 mg. ; Alcánfor, 21.470

$K = 37,0$; $\Delta t = 16,0^\circ$

Masa molecular hallada 236

Calculada para $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ 250

Monoperclorato de iso-retamina

0,10 grs. de iso-retamina se disuelven en el volumen mínimo de metanol y a continuación se adiciona ClO_4H al 20 % hasta reacción ácida al tornasol. Después de enfriar en la nevera una hora, cristaliza el monoperclorato en forma de escamas totalmente blancas de P. F. 195° . Se obtuvieron 0,15 grs.

Análisis del monoperclorato de iso-retamina

	C %	H %	O %
Hallado	51,62	7,73	23,00
Calculado para $C_{15}H_{26}N_2O.ClO_4H$. .	51,40	7,76	22,82

HIDROLISIS DE CLORO-RETAMINA

0,96 grs. de perclorato puro de cloro-retamina finamente pulverizado, se tratan con NaOH 33 % hasta reacción fuertemente alcalina y a continuación se extrae con éter hasta que éste no da reacción con el reactivo Mayer. Se seca el extracto etéreo con CO_3K_2 anhidro y se destila. Se obtuvieron 0,68 grs. de cloro-retamina en forma de un aceite coloreado ligeramente de amarillo.

Estos 0,68 grs. de base obtenidos anteriormente se disuelven en 7 c. c. de alcohol de 96° y luego se adicionan 15 c. c. de NaOH al 10 %. La mezcla, agitándola con frecuencia, se deja de este modo durante 10 días. El disolvente se elimina al aire y las últimas trazas en el desecador de vacío. La base precipitada en forma de un sólido blanco se extrae con éter hasta que no da reacción con el reactivo Mayer y el extracto etéreo se seca con CO_3K_2 anhidro y se destila. Se obtuvieron 0,54 grs. de un producto sólido de P. F. 147-149°. Rendimiento del 86 %.

Cristalizado de acetona (11 vol.) hasta P. F. constante de 164°, éste no descendió en el P. F. mixto con iso-retamina. Los Rf de esta base y su picrato en cromatografía ascendente en papel Whatman núm. 1, salado con disolución acuosa 0,2 M de PO_4NH_4 , la primera y sin salar la segunda y empleando en ambas como desarrollante butanol/agua, son iguales a los de iso-retamina y su picrato respectivamente. Revelador: reactivo Munier²⁷.

TRATAMIENTO DE ISO-RETAMINA CON CLORURO DE TIONILO

En un matraz de fondo redondo se colocan 2 grs. de iso-retamina pura pulverizada y se adicionan 2,3 c. c. de ClH conc. (cantidad teórica) para preparar el diclorhidrato. A continuación, el producto se deseca dentro del mismo matraz a vacío y a 100°. Durante el calentamiento el referido producto va espesándose y termina por formar una masa esponjosa completamente blanca. Con una varilla de vidrio se pulveriza con rapidez el diclorhidrato obtenido, por ser extraordinariamente higroscópico y se introduce en un desecador conteniendo ácido sulfúrico, dejándolo a presión reducida durante 12 horas, con el fin de eliminar la humedad absorbida en el intervalo de la pulverización.

Al diclorhidrato de iso-retamina completamente seco se le adicionan 2,4 c. c. de Cl_2SO y se calienta a reflujo, muy suavemente al principio, co-

27 R. Munier, Bull. Soc. Chim. Biol., 35, 1225 (1953).

locando en el extremo superior del refrigerante un tubo de Cl_2Ca . El diclorhidrato se disuelve totalmente en el Cl_2SO (si se emplea menor cantidad de éste no se disuelve totalmente): se observa abundante desprendimiento de ClH y SO_2 , y el líquido va espesándose a medida que aumenta el tiempo de calentamiento. Al cabo de 2 horas aproximadamente, ya no hay desprendimiento de gases y por lo tanto se da por finalizada la reacción, presentándose el producto resultante como un sólido pastoso de color rojo-amarillento.

Una vez enfriado dicho producto en un baño de hielo, se le adiciona trozos de éste para descomponer el exceso de Cl_2SO y a continuación se diluye con agua hasta precipitación completa (se emplearon 25 c. c. de H_2O). El precipitado se separa por filtración y el filtrado después de extraer con éter en medio ácido, se alcaliniza fuertemente con NaOH 33 % y se extrae la base con aquel disolvente. El extracto etéreo se seca con CO_3K_2 anhidro y se destila.

El producto que se obtiene es un sólido que cristaliza en agujas asociadas en rosetas al eliminar las últimas trazas de éter. Se obtuvieron 2,06 grs., lo cual representa un rendimiento del 95,8 %. El P. F. de dicho producto bruto fue de 80-85°.

Una cromatografía de dicho producto en presencia de iso-retamina (o sea, la base de partida), en papel Wahtman núm. 1 salado con disolución acuosa 0.2 M de PO_4HNa_2 y empleando como desarrollante butanol/agua, nos proporcionó para las dos bases los siguientes valores para sus R_f (Revelador: reactivo Munier²⁷):

Iso-retamina	$R_f = 0,43$
Base bruta	$R_f = 0,94$

La base obtenida se cristaliza de acetona (3 vol.) con un rendimiento del 58 %, ascendiendo el P. F. a 90° y no variando por nueva recristalización en el mismo disolvente. Se presenta en forma de agujas prismáticas totalmente blancas.

Con la base se hizo un ensayo de Cl orgánico el cual resultó positivo.

Poder rotatorio

0,0867 grs. de sustancia disuelta en alcohol absoluto hasta 4 c. c. y observando en un tubo de 0,5 dcm. dio $\alpha_D^{21} = + 0,34^\circ$, lo que representa: $[\alpha]_D^{21} = + 31,33^\circ$.

Análisis

	C %	H %	Cl %
Hallado	66,97	9,49	13,03
Calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$. .	67,05	9,31	13,21

La cloro-iso-retamina también se puede purificar por sublimación a 65-70° y 0,05 mm. de Hg.

Perclorato de cloro-iso-retamina

0,06 grs. de cloro-iso-retamina se disolvieron en el volumen mínimo de metanol y a continuación se adicionó ClO_4H al 20 % hasta reacción ácida débil al papel Universal. Después de enfriar en la nevera, cristaliza el perclorato en forma de agujas blancas de P. F. 253-254°, no variando éste con otra recrystalización en el mismo disolvente. Se obtuvieron 0,06 grs.

Picrato de cloro-iso-retamina

0,05 grs. de cloro-iso-retamina se disolvieron en el mínimo volumen de etanol y después se adicionó disolución etanólica saturada de ácido pícrico hasta acidez al congo. El picrato separado por filtración se cristaliza de etanol hasta P. F. constante de 208-209°. Se obtuvieron 0,09 grs.

INTENTOS DE HIDROLISIS DE CLORO-ISO-RETAMINA

1.° *Con NaOH alcohólica en frío*

En un erlenmeyer se disuelven 0,14 grs. de cloro-iso-retamina pura finamente pulverizada en 4 c. c. de alcohol de 96° y a continuación se adicionan 3 c. c. de NaOH al 10 %. La disolución se deja de este modo durante 15 días, agitándola con frecuencia.

Al finalizar este período de tiempo se deja evaporar el alcohol al aire en una cápsula de vidrio. La base precipitada en forma de un sólido blanco se extrae con éter. El extracto etéreo se seca con CO_2K_2 anhidro y luego se destila. Se obtuvieron 0,11 grs. de un producto sólido blanco cristalizado de P. F. 90° y cuyo P. F. mixto con cloro-iso-retamina no desciende.

2.° *Con NaOH alcohólica en caliente*

0,21 grs. de cloro-iso-retamina pura se disuelven en 4 c. c. de alcohol de 96° y se adicionan después 5 c. c. de NaOH al 10 %. Luego se calienta suavemente a b. m. durante 15 minutos. Una vez fría la disolución, se comprueba en una gota de la misma la presencia del ión Cl^- , acidulando con NO_3H 2N y añadiendo a continuación NO_3Ag N/10. Un abundante precipitado de ClAg nos prueba la eliminación del Cl de la molécula de la base.

Después de eliminar el alcohol a vacío, el producto se extrae con éter. El extracto etéreo se seca con CO_2K_2 anhidro, observándose que al cabo de 4 horas presenta alguna turbidez. Al destilar el éter aparece pronto un aceite rojizo y a medida que se va concentrando dicho extracto etéreo, la base se vuelve de color negruzco. Las últimas trazas de disolvente se eliminan en el desecador a vacío. Se obtuvieron 0,20 grs. de una pasta que por transparencia presenta color rojo-violeta, semejante a una disolución de MnO_4K . No se consiguió cristalizar ninguna de sus sales.

3.º *Alcohol-disolución acuosa de CO_3Na_2*

En un erlenmeyer se disuelven 0,26 grs. de cloro-iso-retamina en 4 c. c. de alcohol-agua (2:1) y después se adiciona una disolución de CO_3Na_2 preparada previamente al disolver 0,24 grs. de $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cantidad doble de la teórica de la que corresponden a los 0,26 grs. de base) en 2 c. c. de H_2O .

A continuación se calienta a reflujo en b. m. durante 20 minutos, no haciéndolo más tiempo porque la disolución toma un color rojizo de mal aspecto. En una gota de dicha disolución y como en el experimento anterior, se comprueba la presencia del ión Cl^- , siendo en este caso también positiva.

En una cápsula de vidrio se deja evaporar el alcohol al aire, empezando pronto a cristalizar un producto que se separó por filtración y se identificó con cloro-iso-retamina por su P. F. 90° y por el P. F. mixto. Se obtuvieron 0,05 grs.

Sobre el b. m. se eliminan las últimas trazas de alcohol y se reduce el volumen a 1/2 del inicial, se adiciona luego NaOH 33 % y se extrae con éter hasta que éste no da reacción con el reactivo Mayer. El extracto etéreo, que es prácticamente incoloro, se seca con CO_2K_2 anhidro y se deja de este modo durante 12 horas, apareciendo al término de las mismas coloreado intensamente de amarillo y al concentrarlo el aceite rojizo que resulta se va ennegreciendo. Las últimas trazas de éter se eliminan en el desecador a vacío. Se obtuvieron 0,15 grs. de un producto sólido rojo-negro.

Después de pulverizado en el mismo erlenmeyer, se ensaya si cristaliza de alcohol de 96° y acetona, teniendo ambas disoluciones color violeta, no consiguiéndolo en ninguna de ellas.

Una vez eliminado el último disolvente citado, se disuelve el producto en etanol y se precipita el picrato con disolución alcohólica saturada de ácido pícrico, obteniéndose 0,18 grs. de aquella sal. Al determinar su P. F. observamos que funde en un intervalo de temperatura que comprende desde 110° hasta 130° . No se ha podido cristalizar de acetona, metanol y etanol.

4.º *Con NaOH acuosa*

En un erlenmeyer, a 0,04 grs. de cloro-iso-retamina bien pulverizados, se le adicionan 1,5 c. c. de NaOH 5 % y a continuación se calienta durante 3 horas sobre b. m. La presencia de un precipitado en una gota de la disolución, después de acidularla con NO_3H 2N y adicionar NO_3Ag N/10, nos indica la eliminación del cloro de la base. La disolución se colorea de rojo en el calentamiento.

Después de acidular con ClH 10 % y extraer con éter en medio ácido, se alcaliniza fuertemente con NaOH 33 % y se vuelve a extraer con dicho disolvente. El extracto etéreo se seca con CO_2K_2 anhidro y se destila. Se obtuvieron 0,03 grs. de un aceite rojizo de mal aspecto, igual al de las anteriores experiencias, que tampoco se ha podido caracterizar.

5.º *Arrastre con vapor de agua en medio alcalino*

0,11 grs. de cloro-iso-retamina pulverizada se introducen en un balón y luego se adicionan 20 c. c. de NaOH 10 %. A continuación se arrastra con vapor de agua hasta que el destilado no da reacción con el reactivo Mayer (se destilaron 300 c. c.).

La base arrastrada se extrae con éter y el extracto etéreo se seca con CO_2K_2 anhidro y luego se destila. Se obtuvieron 0,10 grs. de un aceite rojo de las mismas características que los anteriores.

En la fracción no volátil se pone en evidencia la presencia del ión Cl^- acidulando con NO_3H 2N y luego adicionando NO_3Ag N/10. Hay abundante precipitado de Cl Ag .

6.º *Disolución acuosa de bicarbonato sódico*

Se sigue la técnica descrita por Price, Pohland y Velzen para las β -cloroaminas¹⁷.

A 0,05 grs. de cloro-iso-retamina pulverizada se adicionan 20 c. c. de H_2O y 0,02 grs. de CO_3HNa (cantidad teórica 0,016 grs., o sea, un mol. de CO_3HNa por mol. de base). Aunque el producto no está totalmente disuelto, se calienta a b. m. a 55-60°, agitando con frecuencia la disolución, durante 6 horas. Al final de este tiempo la reacción de Cl^- es positiva.

A continuación se alcaliniza fuertemente con NaOH 33 % y se extrae con éter. El extracto etéreo se seca con CO_2K_2 anhidro y luego se destila. Se obtuvieron 0,04 grs. de un aceite amarillo de buen aspecto que al ponerse en contacto del aire se oxidó rápidamente, tomando como en todos los ensayos anteriores de hidrólisis un color rojo-violeta. Tampoco en este experimento pudimos caracterizar el producto resultante.

INTENTOS DE HIDROLISIS DE CLORO-ISO-RETAMINA CON COMPUESTOS DE PLATA

a) *Con NO_3Ag*

0,10 grs. de cloro-iso-retamina se disuelven en el volumen mínimo de NO_3H 2N para que la disolución tenga reacción ácida al congo y a continuación se adiciona NO_3Ag N/10 en exceso y se calienta a b. m. durante 11 horas. Lentamente va apareciendo un precipitado de ClAg .

A continuación se filtra y después de extraer en medio ácido con éter, se alcaliniza fuertemente con NaOH 33 % y se vuelve a extraer con el mismo disolvente. El extracto etéreo se seca con SO_4Na_2 anhidro y se destila. Se obtuvieron 0,09 grs. de un aceite rojo.

La totalidad del producto obtenido se disuelve en 0,5 c. c. de alcohol de 96° y se adiciona ácido clorocínico 3N hasta acidez al congo. El clorocincato formado tiene mal aspecto y no hemos podido cristalizarlo.

Se libera nuevamente la base con NaOH 33 % y se extrae con éter. Después de secar el extracto etéreo con SO_2Na_4 anhidro se destila, observándose

que el aceite presenta ahora peor aspecto, debido probablemente a una oxidación posterior en esta última operación.

Después de permanecer varias horas en el desecador de vacío sobre sulfúrico, aparecen unas agujas que separadas por filtración y lavadas con acetona, presentan un P. F. de 87° y el P. F. mixto con cloro-iso-retamina no desciende. De la base de partida inalterada se han obtenido 0,03 grs.

Tampoco hemos podido caracterizar el aceite después de la separación anterior, ni como base libre ni como picrato, formado al disolver aquél en el mínimo volumen de etanol y adicionar hasta acidez al congo disolución etanólica saturada de ácido pícrico. Dicho producto presenta reacción de dobles enlaces con disolución acuosa de MnO_4K en medio ácido.

b) Con Ag_2O

0,10 grs. de base disueltos en 3 c. c. de etanol de 96° , se tratan con el Ag_2O (exento de nitratos) obtenido de 5 c. c. de disolución de NO_3Ag N/10 por precipitación con NaOH 1%. La mezcla se calienta a b. m. durante 45 minutos, con lo que se forma un espejo de plata en las paredes del erlenmeyer.

La disolución, que es de color rojo, se filtra en caliente y las paredes del erlenmeyer y el precipitado (que es soluble en NH_3 conc. e insoluble en NO_3H también conc., lo que prueba que se trata de ClAg) se lavan con etanol. A continuación se elimina el alcohol a b. m. y luego se introduce en el desecador de vacío sobre sulfúrico para eliminar las últimas trazas de aquel y el agua. Se obtuvieron 0,09 grs. de un aceite rojo que presenta reacción positiva de dobles enlaces en medio ácido con disolución de MnO_4K al 1%.

Dicho aceite no se ha podido caracterizar ni como base libre, ni como picrato (precipitándolo de su disolución clorhídrica con disolución acuosa de ácido pícrico) ni finalmente como clorocincato (originado al adicionar ácido clorocíncico 3N a la disolución etanólica de la base).

TRATAMIENTO DE RETAMINA E ISO-RETAMINA CON COMPUESTOS DE PLATA

a) Retamina con Ag_2O en frío

Se hizo el ensayo con 0,10 grs. de base.

El óxido de plata se preparó, en el momento de verificarse la reacción, del siguiente modo: 5 c. c. de disolución de NO_3Ag N/10 (que contiene la plata que corresponde a los 0,10 grs. de retamina en la proporción de mol/mol) se diluyen con 5 c. c. de H_2O . En una probeta, a dicha disolución de NO_3Ag se le va adicionando NaOH al 1% gota a gota hasta que no precipita más Ag_2O . Después de decantar, se lava el precipitado hasta que el H_2O de lavado no da reacción de nitratos con disolución sulfúrica de difenilamina.

Los 0,10 grs. de alcaloide se disuelven en 7 c. c. de etanol y luego se mezclan con la pasta de Ag_2O y se agita durante una hora, sin observar indicios de reacción. A las 12 horas se filtra y el precipitado se lava con alcohol caliente y a continuación se concentra a b. m. para eliminar el disolvente. El producto cristalizado en finas agujas se separa por filtración. Se obtuvieron 0,09 grs. de base de P. F. 163-164° y cuyo P. F. mixto con retamina no desciende.

b) *Retamina con Ag_2O*

0,10 grs. de base se disuelven en 3 c. c. de etanol y después se mezclan con el Ag_2O , preparado en el momento, y del modo descrito en el experimento anterior. (También se partió en este caso de 5 c. c. de disolución de NO_3Ag N/10). La referida mezcla se calienta durante 45 minutos, en los cuales se forma en las paredes del erlenmeyer un espejo de plata.

Después de filtrar, se lava el precipitado con 2 c. c. de etanol y a continuación se concentra a b. m. a 1/2 de su volumen inicial, cristalizando al poco tiempo un producto blanco de P. F. 164°. Al concentrar de nuevo los líquidos madres, se obtiene más base del mismo P. F. Ambos productos no producen descenso en el P. F. mixto con retamina. En total se obtuvieron 0,08 grs.

c) *Iso-retamina con CO_3Ag_2*

0,24 grs. de base disueltos en 6 c.c. de etanol-agua (1:1) se acidulan al congo con SO_4H_2 dil. y a continuación se adicionan 0,23 grs. de CO_3Ag_2 (o sea, en proporción aproximada de mol de base/mol. de CO_3Ag_2) y se calienta a reflujo y a b. m. durante 14 horas. Al término de este tiempo, se acidula nuevamente con ClH (1:1) y se elimina el disolvente a b. m. Después de filtrar se alcaliniza fuertemente con NaOH 33 % y se extrae con éter hasta que éste no da reacción al Mayer. El extracto etéreo se seca con sulfato sódico anhidro y se destila, obteniéndose 0,21 grs. de un producto sólido cristalizado de P. F. 160° y cuyo P. F. mixto con iso-retamina no desciende.

d) *Iso-retamina con CO_3Ag_2*

0,20 grs. de base se disuelven en 10 c. c. de etanol-agua (1:1) y luego se adicionan 0,14 grs. de carbonato de plata (2 veces la cantidad teórica necesaria).

A continuación se calienta a reflujo en b. m. durante una hora, formándose en los primeros minutos en las paredes del erlenmeyer un espejo de plata. Después se filtra y lava el erlenmeyer y precipitado con etanol. Una vez acidulado con ClH (1:1), se elimina el disolvente a vacío y posteriormente se alcaliniza fuertemente con NaOH 33 % y se extrae con éter. El extracto etéreo se seca con SO_4Na_2 anhidro y luego se destila. Se obtuvieron 0,17 grs. de un sólido blanco cristalizado de P. F. 160° y cuyo P. F. mixto con iso-retamina no desciende.

e) *Iso-retamina con Ag_2O en caliente*

0,10 grs. de iso-retamina, bien pulverizada, se tratan con el Ag_2O obtenido de 5 c.c. de NO_3Ag N/10 por precipitación con NaOH 1 % y exento de nitratos (reacción con difenilamina). Después de adicionar 3 c.c. de etanol se calienta la mezcla durante 45 minutos, formándose en las paredes del erlenmeyer un espejo de plata. Una vez filtrado y lavado el precipitado dos veces con 1 c. c. de alcohol etílico, se elimina el disolvente a b. m. y las últimas trazas del mismo en desecador a vacío. Se obtuvieron 0,09 grs. de un sólido que tiene un P. F. de $160-161^\circ$ y cuyo P. F. mixto con iso-retamina no desciende.

TRATAMIENTO DE CLORO-ISO-RETAMINA CON YODURO SODICO

Se parte de 0,08 g. de base, que se disuelven en 0,5 c.c. de acetona y se mezcla con 0,08 grs. (2 moles de INA por mol de cloro-iso-retamina) de INa disueltos en 1 c.c. del mismo disolvente. A continuación se calienta a b. m. durante cuatro horas y después se elimina la acetona a b. m. y las últimas trazas en el desecador a vacío, cristalizando un sólido blanco. Para separarlo de las sales inorgánicas se adiciona agua y la base precipitada se separa por filtración y se seca en el desecador a vacío. Se obtuvieron 0,07 gramos de un producto de P. F. 88° y cuyo P. F. mixto con cloro-iso-retamina no desciende.

En el agua de lavado se ensaya Cl^- mediante precipitación con NO_3Ag N/10, acidulando previamente con NO_3H 2 N (28). No se encuentra más que precipitado amarillo de yoduro de plata.

TRATAMIENTO DE CLORO-ISO-RETAMINA CON ACETATO POTASICO EN MEDIO ACETICO

0,06 grs. de cloro-iso-retamina se disuelven en 1,5 c.c. de CH_3COOH glacial y luego se adicionan 0,12 grs. de acetato potásico anhidro. La mezcla reaccionante se calienta a reflujo en baño de parafina durante cuatro horas. (La disolución se colorea ligeramente de rojo).

A continuación se diluye con agua, y en 2 gotas de la disolución se ensaya Cl^- , acidulando con NO_3H 2 N y precipitando aquél con NO_3Ag N/10. La reacción es claramente positiva.

Después de alcalinizar con NaOH 33 % se extrae con éter hasta que éste no da reacción con el reactivo Mayer. El extracto etéreo se seca con SO_2Na_2 anhidro y luego se destila. Se obtuvieron 0,05 grs. de un aceite rojo de mal aspecto.

Dicho producto se disuelve en el mínimo volumen de alcohol de 96° y se adiciona ácido clorocíncico 3 N hasta acidez al congo, obteniéndose como clorocincato una pasta que no se logró cristalizar.

Se liberó nuevamente la base con NaOH 33 % y se extrajo con éter. El extracto etéreo se secó con SO_4Na_2 anhidro y se destiló. El aceite obtenido se disuelve ahora en ClH 1 % y se adiciona disolución acuosa saturada de ácido pícrico y el picrato formado se separa por filtración. Se obtuvieron 0,08 grs. de un producto de P. F. poco definido y aproximado de 110° . Tampoco se logró cristalizar este producto.

HIDROLISIS DE CLORO-RETAMINA CON COMPUESTOS DE PLATA

0,06 grs. de cloro-retamina se disuelven en el volumen mínimo de NO_3H 2 N para que la disolución tenga reacción ácida al congo. A continuación se adiciona NO_3Ag N/10 en exceso y se agita. Pronto aparece un precipitado de ClAg que va aumentando con el tiempo de agitación. Después de 10 horas se filtra y se adiciona nueva cantidad de NO_3Ag , continuando la agitación y la adición de la sal de plata hasta que el filtrado no proporcione más precipitado de ClAg. Luego se alcaliniza fuertemente con NH_3 concentrado y se extrae con éter. El extracto etéreo se seca con SO_4Na_2 anhidro y se destila, obteniéndose 0,03 grs. de un sólido blanco.

Una cromatografía ascendente de este producto sólido con iso-retamina como testigo, en papel Whatman núm. 1 salado con disolución acuosa 0,2 M de PO_4HNa_2 y empleando como desarrollante butanol/agua, proporcionó para ambas bases un $R_f = 0,44$ (Revelador: Reactivo Munier (27).

Con Ag_2O

Se parte de 0,38 grs. de picrato de cloro-retamina, los cuales una vez pulverizados se tratan con NH_3 conc. y la base se extrae con éter. El extracto etéreo se seca con SO_4Na_2 anhidro y se destila, obteniéndose 0,10 gramos de cloro-retamina en forma de un aceite ligeramente amarillo.

Estos 0,10 grs. de base se disuelven en 8 c.c. de etanol y después se adiciona Ag_2O (preparado a partir de 5 c.c. de disolución de NO_3Ag N/10 por precipitación con NaOH 1 %) en 10 c.c. de agua. Al agitar la mezcla se observa que va aumentando el precipitado blanco de ClAg. Después de cuatro horas se filtra y el precipitado y el erlenmeyer se lavan con etanol. Una vez unidos el filtrado y los líquidos de lavado, se elimina el alcohol en desecador de vacío sobre ácido sulfúrico, obteniéndose 0,08 grs. de un producto sólido cristalizado, que después de una recrystalización de acetona tiene un P. F. 162° . El P. F. mixto con iso-retamina no desciende.

Una cromatografía ascendente de este producto, en las mismas condiciones que las descritas anteriormente para la hidrólisis con NO_3Ag , proporcionó para iso-retamina y la sustancia problema el mismo $R_f = 0,29$.

REDUCCION DE CLORO-ISO-RETAMINA CON SODIO Y ALCOHOL

En un erlenmeyer se disuelven 0,25 grs. de cloro-iso-retamina en 25 c.c. de alcohol absoluto, se adicionan 3 grs. de sodio metálico y se agita la mezcla bajo un refrigerante. Cuando ha finalizado la reacción se destruye el exceso de sodio que permanezca inalterado con etanol-agua (1:1).

En 2 gotas de la disolución se investiga la presencia de Cl^- , acidulando con NO_3H 2 N y adicionando luego NO_3Ag N/10. Hay abundante precipitado de ClAg .

Después de acidular con ClH (1:1), se destila el disolvente a b. m. y a vacío. A continuación se alcaliniza fuertemente con NaOH 33 % y se arrastra con vapor de agua hasta que el destilado no da reacción con el Mayer (se destilaron 250 c.c.).

En la fracción volátil se precipita la base con disolución saturada de ácido pícrico y el picrato formado se separa por filtración a la trompa. Se obtuvieron 0,52 grs., lo que representa un rendimiento del 82 %.

Dicho picrato bruto tiene un P. F. de 200-201°, cristalizado de acetona (20 vol.) asciende hasta 205° y se presenta en forma de agujas asociadas en forma de rosetas. El P. F. mixto con picrato de pachicarpina (P. F. 205°) no desciende y con el de 1-esparteína funde a 203°. Una cromatografía ascendente en papel Whatman núm. 1 sin salar y empleando como desarrollante butanol/agua, nos proporcionó un $R_f = 0,80$ para dicho picrato y el de pachicarpina. (Revelador: reactivo Munier (27)).

La base se libera con NaOH 33 % y se extrae con éter. El extracto etéreo se seca con SO_4Na_2 anhidro y se destila, obteniéndose un aceite coloreado ligeramente de amarillo, cuyo $R_f = 0,60$ es idéntico al de pachicarpina en cromatografía ascendente con papel Whatman núm. 1 salado con disolución acuosa 0,2 M de PO_4HNa_2 y empleando como desarrollante la mezcla butanol/agua. (Revelador: reactivo Munier (27)).

La base libre se disolvió en 1 c.c. de alcohol metílico y se le adicionó la cantidad teórica de ácido perclórico al 20 % para preparar el monoperclorato. Una vez separado éste por filtración, se determinó su P. F. que resultó ser 170°, no descendiendo en el P. F. mixto con el de pachicarpina (de P. F. 170-172°) y fundiendo a 136° mezclado con el de 1-esparteína. Una cromatografía ascendente de dichos percloratos en papel Whatman núm. 1 salado con una disolución acuosa M/2 de ClK proporcionó el mismo $R_f = 0,52$. (Revelador: reactivo Munier (27)).

La determinación del poder rotatorio del monoperclorato obtenido, se realizó en las mismas condiciones que el de 1-esparteína y pachicarpina. Para ello se disuelven 0,0505 grs. en 0,2 c.c. de ácido perclórico del 20 % y luego se adiciona H_2O hasta completar un volumen de 1 c.c. ($c = 5,05$ %). Observada en un tubo de 0,5 dcm. se encontró: $\alpha_D^{21} = + 0,65^\circ$, lo que representa un $[\alpha]_D^{21} = + 26^\circ$; para el de pachicarpina $[\alpha]_D^{21} = + 27^\circ$.

INTENTOS DE OXIDACION DE OPPENAUER DE RETAMINA E ISO-RETAMINA

Ensayo previo de oxidación de colesteroína a colestenoína

Se sigue la técnica descrita por Giral-Rojahn (29), pero en ella hemos cambiado el benceno por tolueno (como disolvente) y la acetona por ciclo-

hexanona (como cetona aceptora de hidrógeno), pues estos reactivos eran los descritos para la oxidación de 13-hidroxi-esparteína (24) y por tanto los que debíamos emplear.

0,2 grs. de colesteroína bien pulverizados y secados previamente en desecador de vacío sobre sulfúrico, se disuelven en 8 c. c. de ciclohexanona y se mezclan con la disolución formada al disolver 1 gr. de butilato terciario de aluminio en 30 c.c. de tolueno seco (previamente secado con sodio hilado). A continuación se calienta a reflujo durante 4 horas, colocando en el extremo superior del refrigerante un tubo de Cl_2Ca . (Se ha disminuido el tiempo de calentamiento teniendo en cuenta que la reacción en este caso se verifica a una temperatura superior y que la ciclohexanona tiene un potencial de oxidación superior a la acetona). Una vez fría la disolución (que se coloreó de amarillo en los primeros minutos de calentamiento), se adicionan 2 c.c. de SO_2H_2 al 10 % y se sacude fuertemente durante unos minutos. Se añaden 4 c.c. de agua y se traslada a un embudo de decantación. Se decanta la capa de tolueno y se vuelve a extraer la acuosa con nueva cantidad de tolueno ordinario. Los líquidos toluénicos reunidos se lavan otra vez con agua acidulada con sulfúrico, luego con agua destilada y finalmente se secan con SO_3Na_2 anhidro. Se filtra y destila el tolueno, a baño de parafina y con un vacío moderado.

Después de eliminar el disolvente, se traslada la fracción obtenida a un matraz de Claisen y se destila a vacío (18 mm. de Hg), pasando un líquido incoloro y espeso a $165-168^\circ$ y quedando en el fondo del matraz un aceite amarillo muy viscoso. Se disuelve éste en metanol y se traslada a un erlenmeyer. Se elimina completamente el alcohol metílico en desecador de vacío sobre sulfúrico y se pesa. Se obtuvieron 0,35 grs. de producto, lo que indica que está impurificado con otros, ya que el rendimiento aproximado de esta reacción es del 80 % y por consiguiente debieran obtenerse alrededor de 0,16 grs. Como no cristaliza de metanol, según las condiciones señaladas en (29), se preparó su semi-carbazona del modo que se indica a continuación.

Semi-carbazona de la colestenoína

Se siguió la técnica descrita por Diels y Abderhalen (30).

A la disolución de la colestenoína (suponiendo que se han obtenido los 0,15 grs. que corresponden) en 10,5 c.c. de metanol, se le adicionan 0,6 c.c. de la disolución acética de semi-carbazida (preparada al disolver 0,3 grs. de clorhidrato de semicarbazida en 1 c.c. de H_2O y mezclándola con otra de 0,3 grs. de acetato potásico en 3 c.c. de metanol y filtrando después el ClK formado) y la mezcla se deja de este modo durante 3 días.

Por filtración se separa la masa sólida blanca cristalizada y se determina su P. F., que resultó ser de $232-233^\circ$ (descrito 234°), con previo ennegrecimiento a 221° (descrito a 222°). Se obtuvieron 0,17 grs.

30 Diels y Abderhalen, B., 37, 3092 (1904).

a) *Retamina con butilato terciario de aluminio*

0,20 grs. de retamina, secados previamente en el desecador de vacío sobre sulfúrico, se disuelven en 8 c.c. de ciclohexanona y se mezclan con la disolución formada al disolver 1 gr. de butilato terciario de aluminio en 30 c.c. de tolueno seco sobre sodio. La mezcla se calienta a reflujo, colocando un tubo de Cl_2Ca en el extremo superior del refrigerante, durante 8 horas, observándose que en los primeros minutos del calentamiento la disolución toma un color amarillo análogo al de la experiencia anterior.

Una vez fría la referida disolución, se extrae 3 veces con SO_4H_2 2 N y la fase acuosa también 3 veces con éter para eliminar la ciclohexanona disuelta en el agua. A continuación se alcaliniza fuertemente con NaOH 33 % y se extrae de nuevo con éter, hasta que éste no da reacción con el reactivo Mayer. El extracto etéreo se seca con SO_4Na_2 anhidro y se destila. Se obtuvieron 0,17 grs. de una base sólida perfectamente cristalizada, de P. F. 164-165° y cuyo P. F. mixto con retamina no desciende.

b) *Iso-retamina con butilato terciario de aluminio*

0,20 grs. de base, previamente secados en desecador de vacío sobre sulfúrico, se disuelven en 8 c. c. de ciclohexanona y en otro erlenmeyer 1 gramo de butilato terciario de aluminio en 30 c. c. de tolueno seco.

Después de mezclar ambas disoluciones y de colocar un tubo de Cl_2Ca en la parte superior del refrigerante, se calienta a reflujo durante 8 horas (también en este caso la disolución se colorea en los primeros minutos de amarillo.)

Una vez fría aquélla, se extrae 3 veces con SO_4H_2 2 N y las fracciones acuosas ácidas reunidas se extraen otras 3 veces con éter, con el objeto de eliminar la ciclohexanona disuelta en el agua.

A continuación se alcaliniza fuertemente con NaOH 33 % y se extrae de nuevo con éter. El extracto etéreo se seca con SO_4Na_2 anhidro y luego se destila. Se obtuvieron 0,18 grs. de un sólido blanco cristalizado de P. F. 161-162° y cuyo P. F. mixto con iso-retamina no desciende.

NUEVO TRATAMIENTO DE CLORO-ISO-RETAMINA CON ÓXIDO DE PLATA

0,1 grs. de cloro-iso-retamina se disuelven en 3 c.c. de alcohol etílico y a continuación se adiciona el Ag_2O (completamente exento de nitratos) que se obtiene de 5 c.c. de NO_3Ag N/10 por precipitación con NaOH 1 %. La mezcla se calienta a baño maría durante 45 minutos, formándose en este tiempo un espejo de plata en las paredes del erlenmeyer.

Una vez fría la disolución, que presenta coloración roja, se filtra el precipitado, el cual es soluble en NH_3 e insoluble en NO_3H conc., y se lava el mismo y las paredes del erlenmeyer con alcohol de 96°. Después de evaporar el alcohol a vacío, se introduce en un desecador de vacío sobre sulfúrico, con el fin de eliminar las últimas trazas de aquel y el agua adicionada con

el Ag_2O húmedo. Se obtuvieron 0,09 grs. de un aceite rojo, cuya reacción de dobles enlaces en medio ácido con disolución acuosa de MnO_4K es positiva.

Hidrogenación catalítica del aceite obtenido en el tratamiento anterior

0,0711 grs. del aceite rojo se disuelven en 1 c.c. de ácido acético glacial y a continuación se adicionan 0,0125 grs. de PtO_2 como catalizador. El volumen de H_2 absorbido (a 21°C y 735 mm.) fue de 8 c.c. y el calculado para un doble enlace de 7,6 c.c.

Se filtra el catalizador, presentando ahora la disolución coloración amarilla, se lava el Pt y el matraz de hidrogenación con etanol y después se alcaliniza fuertemente con NaOH 33 % y se extrae con éter. El extracto etéreo se seca con SO_4Na_2 anhidro y se destila, obteniéndose 0,06 grs. de un aceite amarillo que después de varias horas empieza a cristalizar en agujas asociadas en forma de rosetas. El producto solidificado se pulveriza y se sublima (a 0,1 mm. y $70-80^\circ$). Se obtuvieron 0,04 grs. de una base cristalizada, totalmente blanca, de P. F. $98-115^\circ$.

Comparada esta base con 1- α -iso-esparteína (31) mediante cromatografía ascendente monodimensional en papel Whatman núm. 1, empleando como desarrollante Butanol/agua (papel salado con disolución 0,2 M de PO_4HNa_2); Butanol/ ClH /agua (100-2-1) (papel salado con ClK M/2); y Butanol/acético/agua (100-2-1) (papel salado disol. 0,2 M de CH_3COONa), se obtuvieron para ambas los mismos R_f , que fueron por el orden citado de los cromatogramas los siguientes:

$$R_f = \begin{cases} 0,59 \\ 0,76 \end{cases} \quad R_f = 0,91 \quad R_f = 0,81$$

Los espectros infrarrojos de ambas bases son idénticos.

TRATAMIENTO DE RETAMINA CON PENTOXIDO DE FOSFORO

Se ha seguido la técnica descrita para la 13-hidroxi-esparteína (24).

En un tubo se mezclan íntimamente 0,50 grs. de retamina pulverizada con 4,5 grs. de P_2O_5 y a continuación se ajusta en la parte superior del mismo un tubo de Cl_2Ca y se calienta con baño de parafina a 145° durante 4 horas, removiendo la mezcla cada media hora. Una vez fría la mezcla de reacción, se introduce el tubo en un baño de hielo y se adicionan a aquella trozos de éste para destruir el exceso de P_2O_5 . La disolución roja obtenida se filtra, se alcaliniza fuertemente con NaOH 33 % y se extrae con éter el producto resultante.

El extracto etéreo se seca con SO_4Na_2 anhidro y se destila, apareciendo pronto un aceite rojo que es bastante insoluble en éter y se va depositando en el fondo del erlenmeyer. Las últimas trazas del disolvente se eliminan

en el desecador de vacío sobre sulfúrico, obteniéndose 0,30 grs. del referido aceite. Rendimiento del 60 %.

Este producto da la reacción de dobles enlaces en medio ácido con una disolución acuosa de MnO_4K al 1 %.

Hidrogenación catalítica del aceite obtenido en el tratamiento de la retamina con pentóxido de fósforo

0,2582 grs. del producto de deshidratación de la retamina se disuelven en 25 c.c. de ClH 1 N (la disolución es de color rojo) y se le adicionan 0,0375 gramos de PtO_2 como catalizador. Se absorbieron en 2 horas y media 44 c.c. de H_2 (17° C. y 738 mm.) (Calculado 35,1 c.c. de H_2).

Se separa luego por filtración el catalizador (la disolución presenta ahora color amarillo), se introduce en un balón y después de alcalinizar fuertemente con NaOH 33 % se arrastra con vapor de agua (se recogieron 300 c.c. de destilado). En esta fracción volátil se precipita la base con disolución acuosa saturada de ácido pícrico y el picrato formado se separa por filtración a la trompa. Se obtuvieron 0,27 grs. del mismo, de P. F. 163-165°.

Estos 0,27 grs. se cristalizan de metanol (175-vol.) y se obtienen 0,16 gramos de P. F. 200°. Se recrystaliza del mismo disolvente (185 vol.) y se obtienen 0,12 grs. de finas agujas de P. F. 205°, el cual no varía por nueva cristalización. El P. F. mixto con picrato de pachicarpina no desciende (P. F. 205°).

Se hace una cromatografía ascendente de dicho picrato y el de pachicarpina como testigo, en papel Whatman núm. 1 sin salar y con butanol agua como desarrollante. Se obtiene para ambos picratos un $R_f = 0,60$.

También en una cromatografía ascendente de dicha base y pachicarpina se obtuvo el mismo $R_f = 0,63$; en ésta se saló el papel con disolución acuosa de PO_4HNa_2 0,2 M y las otras condiciones fueron idénticas a las descritas anteriormente. (Revelador: reactivo Munier (27))

Por último, el espectro infrarrojo de dicho picrato puro y el de pachicarpina, en las mismas condiciones, resultaron idénticos.

CONCLUSIONES

1.^a Se describen las condiciones (temperatura y tiempo de calentamiento) más adecuadas para la preparación de cloro-retamina e iso-retamina.

2.^a Se efectúa el análisis elemental cuantitativo y la determinación de la masa molecular de iso-retamina para comprobar que su fórmula empírica es idéntica a la de retamina.

3.^a Se demuestra que por hidrólisis alcalina y con compuestos de plata, la cloro-retamina produce, con buen rendimiento, iso-retamina.

4.^a Por tratamiento de iso-retamina (en forma de diclorhidrato) con cloruro de tionilo se prepara su derivado clorado, la cloro-iso-retamina, de P. F. 90°. $[\alpha]_D^{21} = + 31,3^\circ$, preparando y describiendo el perclorato y picrato de esta última.

5.^a Se intenta la hidrólisis de cloro-iso-retamina con diferentes reactivos, no habiéndose conseguido con ninguno de ellos.

6.^a Se demuestra que retamina e iso-retamina no se oxidan con compuestos de plata en las mismas condiciones que lo hacen esparteína y lupanina.

7.^a Se reduce cloro-iso-retamina con sodio y alcohol a pachicarpina = d-esparteína.

8.^a Se demuestra que retamina e iso-retamina no se oxidan por Oppenauer.

9.^a Se caracteriza la deshidrobase que se obtiene al tratar cloro-iso-retamina con óxido de plata en caliente como Δ^1 -deshidroesparteína y el producto de hidrogenación catalítica de esta última como d- α -iso-esparteína.

10.^a De 9 se deduce que el cloro de cloro-iso-retamina se encuentra situado en C-11.

11.^a De 9 y 10 se deduce que iso-retamina tiene el hidróxilo en C-11, faltando sólo por aclarar si su posición es "cis" o "trans" respecto al metileno de C-8 (o sea, si es la 11-hidroxi-d-esparteína o la 11-hidroxi-d- α -iso-esparteína).

12.^a De 3, 9 y 10 se deduce que retamina tiene el OH en C-9 y por tanto que es la 9-hidroxi-d-esparteína.

13.^a Por tratamiento de retamina con pentóxido de fósforo se obtiene una deshidrobase que por hidrogenación catalítica produce d-esparteína.

AGRADECIMIENTO

El presente trabajo se ha llevado a cabo en el laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Santiago de Compostela y Sección de Química del Instituto "Alonso Barba" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Ignacio Ribas Marqués, al cual expreso mi más profundo y sincero agradecimiento.