

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

SERIE 2.^A

TOMO III

FASCICULO 1.^º



1948

INDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE TOMO

	Página
Personal de la Academia... ..	5
Memoria reglamentaria	9
Los espacios proyectivos y los algebraicos, por D. Pedro Abellan llanas	11
Introducción al conocimiento de la polarografía, por Julián Bernal Nievas	19
Hilado de viscosas en diversos baños metálicos, por Eduardo Blanchard Castillo	33
Los nuevos insecticidas orgánicos de síntesis y su aplicación al tratamiento de algunas plagas de interés actual para la economía aragonesa, por Agustín Alfaro	65
Aguas mineromedicinales de Zaragoza, por Fernando Cáma- ra Niño	85
<i>Necrología.</i> — Ilmo. Sr. D. José Pueyo Luesma	107

PERSONAL DE LA ACADEMIA

EN 1.º DE JUNIO DE 1948

JUNTA DE GOBIERNO

PRESIDENTE HONORARIO .	Excmo. Sr. D. Pedro Ramón y Cajal.
PRESIDENTE	Excmo. Sr. D. Francisco Pascual de Quinto.
VICEPRESIDENTE	Ilmo. Sr. D. Mariano Tomeo Lacrué.
TESORERO	Ilmo. Sr. D. José Estevan Ciriquián.
BIBLIOTECARIO	Ilmo. Sr. D. Fernando Cámara Niño.
SECRETARIO GENERAL ...	Ilmo. Sr. D. José M. ^a Iñiguez Almech.
VICESECRETARIO	Ilmo. Sr. D. Julián Bernal Nievas.

ACADEMICOS NUMERARIOS

SECCION DE EXACTAS

PRESIDENTE	Ilmo. Sr. D. Miguel Mantecón Arroyo. (Medalla núm. 7). 27 de marzo de 1916. Avenida del General Mola, 44.
VICEPRESIDENTE	Ilmo. Sr. D. Pedro Abellanas Cebollero. (Medalla núm. 1). 24 de octubre de 1945. Juan Pablo Bonet, 4.
SECRETARIO	Ilmo. Sr. D. José Estevan Ciriquián. (Medalla núm. 4). 24 de octubre de 1945. Valencia, 6, 1.º
ACADÉMICOS	Ilmo. Sr. D. Teodoro Ríos Balaguer. (Medalla núm. 25). 20 de enero de 1929. Independencia, 25.
	Ilmo. Sr. D. José M. ^a Iñiguez Almech. (Medalla núm. 19). 24 de marzo de 1933. Bolonia, 4, 3.º
	Ilmo. Sr. D. Santiago Amado Loriga. (Electo el 11 de noviembre de 1946). Academia General Militar.
	Ilmo. Sr. D. Roberto Araujo García. (Electo el 11 de noviembre de 1946). Checa, 21.

SECCION DE FISICO-QUIMICAS

- PRESIDENTE Ilmo. Sr. D. Vicente Gómez Aranda. (Medalla número 5). 24 de octubre de 1945. Calvo Sotelo, 21.
- VICEPRESIDENTE Ilmo. Sr. D. Mariano Velasco Duránte. (Medalla núm. 14). 24 de octubre de 1945. Ruiseñores, 1-A.
- SECRETARIO Ilmo. Sr. D. Juan Martín Sauras. (Medalla número 11). 24 de octubre de 1945. Calvo Sotelo, 25.
- ACADÉMICOS Ilmo. Sr. D. Juan Cabrera Felipe. (Medalla número 23). 18 de marzo de 1934. Plaza de Santa Engracia, 1.
- Ilmo. Sr. D. Juan Bernal Nieves. (Medalla número 2). 24 de octubre de 1945. Plaza de Aragón, 10.
- Ilmo. Sr. D. Mariano Tomeo Lacrué. (Medalla núm. 8). 24 de octubre de 1945. General Mola, 45.
- Ilmo. Sr. D. Juan Bautista Bastero Beguiristain. (Medalla núm. 17). 24 de octubre de 1945, Coso, 69.
- Ilmo. Sr. D. Gonzalo González Salazar y Gallart. (Electo el 20 de febrero de 1947). Capitán Portolés, 20.

SECCION DE NATURALES

- PRESIDENTE Ilmo. Sr. D. Pedro Ferrando Mas. (Medalla número 12). 27 de marzo de 1916. General Mola, 9.
- VICEPRESIDENTE Ilmo. Sr. D. Agustín Alfaro Moreno. (Medalla núm. 27). 24 de octubre de 1945. Zumalacárregui, 10.
- SECRETARIO Ilmo. Sr. D. Ramón Esteruelas Rolando. (Medalla núm. 15). 24 de octubre de 1945. Independencia, 4.
- ACADÉMICOS Excmo. Sr. D. Pedro Ramón y Cajal. (Medalla núm. 18). 27 de marzo de 1916. Costa, 12.
- Excmo. Sr. D. Francisco Pascual de Quinto. (Medalla núm. 30). 24 de octubre de 1945. General Mola, 32.
- Ilmo. Sr. D. Pedro Ramón Vinós. (Medalla número 9). 24 de octubre de 1945. Costa, 12.

- ACADÉMICOS Ilmo. Sr. D. Fernando Cámara Niño. (Medalla núm. 21). 24 de octubre de 1945. Almagro, 7, 2.º
- Ilmo. Sr. D. Vidal Martínez Falero. (Electo el 20 de febrero de 1947). General Franco, 38 y 40.
- Ilmo. Sr. D. Jesús Sáinz y Sáinz-Pardo. (Electo el 20 de febrero de 1947). Hotel Imperial. Requeté Aragonés, 18.

ACADEMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

SECCION DE EXACTAS

- D. José Gabriel Alvarez Ude. (3 de abril de 1916). Moreto, 7. Madrid.
- D. Esteban Terradas Illa. (3 de abril de 1916). Hotel Palace. Madrid.
- D. Julio Rey Pastor. (3 de abril de 1916). Yerbal, 898. Buenos Aires. República Argentina.
- D. Pedro M.ª González Quijano. (1 de marzo de 1922). Serrano, 57. Madrid.
- D. Rafael Benjumea Burín, Conde de Guadalhorce. (5 de marzo de 1926). Madrid.
- D. Manuel Lorenzo Pardo. (24 de octubre de 1945). Monte Esquinza, 22. Madrid.

SECCION DE FISICO-QUIMICAS

- D. Manuel Martínez Risco. (4 de noviembre de 1918). 8, Rue Rampal. París, XIX.
- R. P. Eduardo Victoria. (16 de diciembre de 1921). Dr. Amigant, 14. Sarriá. Barcelona.
- D. Simón Benítez Padilla. (28 de febrero de 1934). Pérez Galdós, 9. Las Palmas.
- D. José Casares Gil. (11 de noviembre de 1946). Diego de León, 22. Madrid.
- D. José Romero Ortiz de Villacián. (20 de febrero de 1947). Almagro, 3. Madrid.
- D. Julio Palacios Martínez. (20 de febrero de 1947). Serrano, 157. Madrid.
- D. Emilio Jimeno Gil. (20 de febrero de 1947). Marqués de Urquijo, 34. Madrid.
- D. José M.ª Albareda Herrera. (20 de febrero de 1948). Serrano, 121. Madrid.

SECCION DE NATURALES

- D. Alfonso Benavent. (3 de abril de 1916). Bribau, 1. Lérida.
D. Jesús M.^a Bellido Golferich. (4 de noviembre de 1918). Montpellier.
Francia.
D. Manuel Aulló Costilla. (24 de mayo de 1923). Velázquez, 82. Madrid.
R. P. Jaime Pujiula. (23 de diciembre de 1925). Dr. Amigant, 14. Sarriá.
Barcelona.
D. Ricardo del Arco. (26 de octubre de 1931). Huesca.
D. Alfonso Osorio Rebellón. (4 de diciembre de 1933). Princesa, 9. Madrid.
D. Carlos Rodríguez y López-Neyra. (3 de abril de 1935). Director del Ins-
tituto Nacional de Parasitología. Granada.
D. Rafael Ibarra Méndez. (24 de octubre de 1945). Plaza de Alonso Mar-
tínez, 2. Madrid.
D. José Cruz Lapazarán Bereguistain. (24 de octubre de 1945). Ferraz, 57.
Madrid.
D. José M.^a Dusmet Alonso. (24 de octubre de 1945). Plaza de Santa Cruz,
6. Madrid.

ACADEMICOS CORRESPONDIENTES EXTRANJEROS

SECCION DE EXACTAS

Dr. Alberto Einstein. Princenton. Estados Unidos.

SECCION DE FISICO-QUIMICAS

Dr. Charles Henry. París.

SECCION DE NATURALES

Dr. Felipe Silvestri. Portici (Italia).
Dr. Eugenio Seguy. París.
Dr. Henry Gausen. Toulouse. (Francia).

MEMORIA REGLAMENTARIA

SOBRE LA VIDA DE LA ACADEMIA EN EL CURSO DE 1946-47, LEIDA
POR EL SECRETARIO DON JOSE MARIA IÑIGUEZ EN LA SESION
INAUGURAL CELEBRADA EL DIA 23 DE NOVIEMBRE DE 1947

Al comenzar esta Memoria, que refleja la vida de la Academia en el curso que ha terminado, mis primeras palabras han de ser de luto, pues esa es una de las más salientes características de este periodo de nuestra vida. El día 2 de febrero falleció nuestro tesorero, D. Cipriano Aguilar Esteban, cuya vida transcurrió guiada por el deseo constante de trabajar cuanto le fuera posible por el desarrollo científico de España, y en especial de la Región Aragonesa; primero en el campo limitado de la ciudad de Calatayud y los pueblos de aquella comarca ejerció un verdadero apostolado para su progreso agrícola. Más tarde, en el Instituto Miguel Servet, de Zaragoza, y en el Laboratorio de Química Técnica de esta Facultad de Ciencias, en el que continuó los trabajos que el Dr. Rocasolano había iniciado sobre el problema agrícola del nitrógeno, y realizó diversos estudios sobre el aprovechamiento de plantas medicinales.

Reciente todavía esta pérdida, el día 19 de mayo la muerte nos arrebató nuestro presidente, D. Paulino Savirón y Caravantes, maestro inolvidable e insustituible, en su cátedra de Química Inorgánica fué, con los doctores Rocasolano y Calamita, verdadero creador de esta Facultad de Ciencias, que tanto prestigio ha alcanzado en nuestra Nación. No es menos importante su labor industrial y por lo que a la Academia se refiere, fué uno de sus miembros fundadores, y con el acierto que caracterizó todos los actos de su vida, supo salvarla y levantarla cuando para ella se presentaban días difíciles. La Academia ha cumplido con el sagrado deber de aplicar por su alma una misa el pasado día 20, y en la mañana de hoy ha dedicado otra a pedir a Dios por el eterno descanso de todos los académicos fallecidos.

La Junta Directiva, cumpliendo lo dispuesto en el Reglamento sobre la forma de proveer las vacantes que en ella se producen, hasta que se hace la renovación bienal, acordó nombrar presidente a D. Francisco Pascual de Quinto y tesorero a D. José Estevan Ciriquián.

En el pasado curso han sido elegidos los siguientes Académicos numerarios: En la Sección de Físico-Químicas, D. Gonzalo González Salazar y Gallart, Catedrático de Termología de esta Facultad de Ciencias, y en la Sección de Naturales, D. Jesús Sáinz y Sáinz-Pardo, Catedrático de la Facultad de Veterinaria, y D. Vidal Martínez Falero, Ingeniero de Montes.

Asimismo han sido nombrados Académicos correspondientes de la Sección de Físico-Químicas D. Julio Palacios Martínez, Catedrático de Termo-

logía de la Facultad de Ciencias de Madrid, D. Emilio Jiménez Gil, Catedrático de Química Inorgánica de la misma Facultad, y D. José Romero Ortiz de Villacián, Ingeniero de Minas, que hubo de cesar en su cargo de Académico numerario por haberse ausentado de Zaragoza.

El curso comenzó con el discurso inaugural pronunciado en la Sesión solemne del día 24 de noviembre del pasado año, por el Académico don Pedro Ramón Vinós, sobre el tema "La Herencia en el hombre", que analizó en un estudio detenido en sus diversos aspectos.

El día 19 de febrero disertó el Académico D. Juan Martín Sauras, sobre los estados de ordenación granular en la explicación de algunos fenómenos físico-químicos. Después de describir estos fenómenos y los conceptos fundamentales base de la conferencia, formuló la hipótesis de que en toda cristalización a la ordenación en estado cristalino corresponde otra en el líquido, cuya tensión de vapor es igual a la del cristal, encontrándose entonces ambas fases en equilibrio y por tanto en su punto de fusión. Sentado esto, explicó los fenómenos de eutexia en ciertas aleaciones y la cristalización en otros tipos de fundido.

El día 24 de marzo dió el Académico D. Mariano Velasco una conferencia sobre "Producción, emisión y recepción de microondas electromagnéticas", y en ella, como el título indica, expuso los métodos que en la actualidad se utilizan para el manejo de estas ondas, que tanto interés ofrecen en la hora presente, por haber servido de base al maravilloso descubrimiento del RADAR.

El Académico D. Vicente Gómez Aranda cerró el ciclo de conferencias organizadas por la Academia para el pasado curso, con una sobre "Las propiedades físicas de los compuestos orgánicos", en la que dió a conocer el resultado alcanzado en sus investigaciones personales encaminadas a la interpretación de la variación de las magnitudes físicas en las series homólogas de la Química Orgánica.

Hace pocos días terminó la impresión del primer fascículo del tomo de nuestra Revista correspondiente al año actual. La comparación de este tomo con el publicado el año anterior demuestra bien claramente el propósito de esta Academia, de dar cada vez mayor impulso a sus actividades. Se está ahora preparando el fascículo 2.º, que se imprimirá seguidamente.

No podemos pasar en silencio en esta Memoria, la campaña que en homenaje a nuestra Academia inició con verdadero cariño el "Heraldo de Aragón", seguido con igual entusiasmo por la "Hoja Oficial del Lunes" y "El Noticiero", campaña de la que hizo eco el diario "ABC" de Madrid. La Diputación zaragozana se adhirió a este homenaje, disponiendo que la Institución "Fernando el Católico" costee la edición de una "Historia de la Academia", de cuya redacción se ha encargado el que fué su primer Secretario y miembro fundador D. Manuel Lorente Pardo.

La reaparición de nuestra Revista ha hecho que se aumente considerablemente el número de entidades que solicitan intercambio con nuestra Academia, en particular las extranjeras. Pasan ya de setenta las corporaciones científicas del mundo entero que nos envían sus publicaciones, lo que enriquece de un modo extraordinario nuestra biblioteca con revistas de difícil adquisición. Esto nos anima a continuar trabajando con entusiasmo, al ver cómo se reconoce y aprecia nuestra labor en el mundo científico.

LOS ESPACIOS PROYECTIVOS Y LOS ALGEBRAICOS

DISCURSO INAUGURAL LEIDO POR EL ACADEMICO DON PEDRO
ABELLANAS EN LA SESION CELEBRADA EL 23 DE NOVIEMBRE DE 1947

La aplicación de las normas acordadas por la Academia para la designación del académico a cuyo cargo ha de estar el discurso de las sesiones inaugurales de sus cursos, ha hecho recaer sobre nosotros el honor de representar a la Corporación en este acto. Hemos procurado corresponder con nuestra mejor voluntad al encargo recibido; confiando en que la benevolencia de nuestros oyentes sabrá suplir nuestras deficiencias.

INTRODUCCION.— Toda ciencia se ha engendrado a partir de un período precientífico, en el que su contenido se reducía a un conjunto de resultados empíricos, en general, de interés utilitario. Esta era la situación de la Matemática hasta los griegos. Ahora bien, el conocimiento científico, propiamente tal, y, por consiguiente, la verdadera ciencia, nace cuando ese conjunto disperso y anárquico de conocimientos empíricos se articulan mediante una teoría. Este paso es de signo contrario al conocimiento experimental; para conseguirlo es necesario prescindir de la realidad exterior, cuya observación ha proporcionado los resultados empíricos, y, mediante un proceso de abstracción, crear una realidad *ideal* —el carácter esencial de la realidad ideal consiste en que su existencia depende del pensamiento humano—, esta realidad ideal, o teoría, debe de ser lo más sencilla posible y contener todos los resultados experimentales como consecuencia de un pequeño número de proposiciones fundamentales.

La Matemática fué la primera ciencia, propiamente tal, que realizó el paso trascendente del empirismo a la teoría, siendo, por lo tanto, la primera ciencia de que dispuso la Humanidad. Creemos que no se ha concedido la debida importancia al hecho histórico de la prioridad de la Matemática sobre las otras ciencias, y que, sin embargo, en él está contenida la explicación de lo que la Matemática ha significado y significará en la evolución científica. En efecto, a nuestro juicio, no se debe atribuir a un mero azar la prioridad de la Matemática en el desarrollo científico, sino que este hecho significa que la existencia de esta ciencia era indispensable para la evolución científica en general. Como justificación de esta proposición conviene recordar la tendencia hacia la matematización que muestran las otras ciencias. Entre ellas el caso más claro es el de la Física. Esta ciencia es, prescindiendo de la Matemática, la que ha alcanzado en la actualidad mayor nivel científico y es a su vez la ciencia que antes empezó a matematizarse, pudiendo decirse que hoy día lo está com-

pletamente y que los métodos de trabajo del físico teórico y del matemático no defieren absolutamente nada. Otro tanto, aunque con algunos siglos de diferencia, le está sucediendo a la Química en cuanto ciencia teórica, y, de un modo todavía embrionario, a las restantes ciencias.

El hecho de que una ciencia se proclame en la actualidad independiente del método matemático, y hasta incompatible con él, no quiere decir, a nuestro modo de ver, que ésta sea la verdad definitiva; lo único que nos indica es que dicha ciencia se encuentra todavía en un periodo pre-científico —como se encontraba la Matemática entre los egipcios y la Física hasta el renacimiento—, en el que no dispone de suficientes datos experimentales que permitan ajustarlos dentro de la matemática, y que esta ciencia, por su parte, no ha adquirido todavía el desarrollo preciso para proporcionar un esquema matemático apto para aquélla; pero que en un plazo más o menos lejano se producirá el encuentro feliz de estos dos hechos, y, entonces, se encajarán los resultados empíricos en el esquema matemático y aparecerá la primera exposición verdaderamente científica de la, hasta entonces, ciencia experimental. Como dato muy elocuente de nuestra afirmación citaremos el caso de Ortega y Gasset. Este insigne pensador, como buen metafísico, no cree en la Matemática, y por ello tiene más valor el hecho. Helo aquí: el ilustre filósofo se da cuenta de que la Historia no ha salido todavía del empirismo y se propone dar un primer paso hacia la construcción de una ciencia histórica, o, lo que es lo mismo, de una Historia Teórica, que él llama: "Historia como sistema". Pues bien, al buscar un método adecuado para la construcción de la Ciencia histórica, va a parar al esquema matemático de las generaciones. Naturalmente que, inmediatamente después de exponerlo, reacciona contra la Matemática y exclama: "¿Qué se pretende con esto? ¿Que el automatismo matemático decida con su característica estupidez y abstracción de la realidad histórica? En modo alguno". Ahora bien, lo que a nosotros nos interesa de este hecho es que en el momento en que se quiere hacer verdadera ciencia se cae, quiérase o no, en el empleo de un esquema matemático. Naturalmente, que el esquema matemático de la historia no puede ser, ni mucho menos, de una estructura tan simple como propone Ortega y Gasset —y para que no se crea esto es por lo que lanza el exabrupto que les he citado a Vds.—, y, como él dice, no tiene más misión que el de dar una primera aproximación para agarrar la verdad histórica; pero creemos que corrobora nuestra anterior afirmación.

El carácter de prioridad de la Matemática trae como consecuencia una situación inicial de vanguardia dentro del mundo científico, la cual ha conservado a lo largo de la historia; pues, si bien es cierto que algunos problemas ajenos a la Matemática han sido origen de importantes teorías de ésta, estas teorías han trascendido por completo del marco particular en que estaba encuadrado el problema de origen. Aclaremos esto con un ejemplo: Newton trató por primera vez el problema de la determinación de la forma que debía de tener la cabeza de un proyectil de revolución para que en el movimiento de éste en un medio resistente, la resistencia fuese mínima. En 1696, Juan Bernoulli, propuso y resolvió el problema de determinar la curva que debía de describir un grave para descender de un punto a otro, no situados en la misma vertical, en el menor tiempo posible. Estos dos problemas dieron origen a lo que hoy constituye el Cálculo de Variaciones; ahora bien, esta teoría tiene una existencia inde-

pendientemente de los mencionados problemas, los cuales tienen un interés meramente histórico dentro de ella, ya que, igual que dichos problemas, hubiesen podido dar origen a la teoría otros muchos de carácter puramente matemático. Por el contrario, la Teoría de la relatividad de Einstein se apoya en la geometría de los espacios curvos de Riemann, anterior a ella, de tal modo que no puede subsistir si se prescinde de ellos. Creemos que con estos dos ejemplos queda suficientemente clara la relación de influencia de la Matemática con las otras ciencias.

Este carácter de vanguardia de la Matemática hace que sus cultivadores atiendan con más interés el desarrollo de la Matemática pura que al de teorías que en la actualidad han pasado ya a otros sectores científicos. a quienes interesa en determinadas direcciones. Les impulsa a ello no sólo la belleza intrínseca de la Matemática pura sino también el convencimiento de que tarde o temprano contribuirán estas teorías, que en la actualidad aparecen muy distantes de aplicación a otras ciencias, a la madurez de éstas y, por tanto, a un mejor conocimiento de los fenómenos del Universo y de la Humanidad.

Con todo esto hemos querido justificar a la Matemática pura ante personas alejadas de ella; pues, creemos que la actividad no se justifica por sí misma y conviene crear en todo momento un clima favorable para el cultivo científico, procurando evitar que la opinión caiga en el error de desestimar el papel de la Ciencia en su totalidad o bien en cualquiera de sus dos componentes: especulación y experimentación. A nosotros nos corresponde defender la parte especulativa que, por otra parte, es por naturaleza la menos popular.

Hora es ya de que nos ocupemos del tema de esta conferencia; pero para poder enfocarlo creemos conveniente unas consideraciones previas.

1. *Espacio y geometría.* — A partir de F. Klein se define una geometría como *el estudio de las propiedades de un espacio y de figuras en él definidas que permanecen invariantes respecto de todas las transformaciones de un grupo admisible por el espacio.* Por consiguiente, en toda geometría existen dos conceptos fundamentales: *espacio y grupo de transformaciones.*

Para dar una idea aproximada de qué se entiende por espacio en Matemática nos fijaremos en un ejemplo: Consideremos el conjunto formado por todas las fichas del juego de dominó, y convengamos en llamar punto 1 al conjunto formado por todos los unos de dichas fichas; análogamente, llamaremos punto 2 al conjunto de todos los doses, etc.; finalmente llamaremos punto 0 al conjunto de todas las blancas. Obtenemos así un conjunto formado por siete puntos. Este conjunto no es un espacio. Ahora bien, si llamamos segmento a cada una de las fichas y convenimos en que cada ficha contiene a los dos números que en ella figuran y que dichos puntos están contenidos en la ficha, queda convertido el conjunto formado por dichos puntos en un espacio. Obtenemos así un espacio formado por siete únicos puntos. Es decir, un espacio es un conjunto de entes abstractos, a los que se llama puntos, entre los cuales se ha definido una relación de proximidad que cumple ciertas condiciones.

Las transformaciones se definen como correspondencias entre dos espacios, llamados espacio original y espacio imagen, tales que a todo punto del primero corresponde una figura, no vacía, en el segundo.

En la definición de geometría figura la condición de que el espacio

admita al grupo de transformaciones correspondiente; esto quiere decir que el resultado de aplicar una transformación cualquiera del grupo a cualquier punto del espacio original nos proporcione una figura, no vacía, del espacio imagen, y que el conjunto de todas éstas llenen por completo a dicho espacio imagen. De aquí la siguiente cuestión: *Dado un grupo de transformaciones determinar todos los espacios que las admiten.* Estos espacios se llaman espacios propios de la geometría correspondiente. Ahora bien, se presenta la dificultad de que para definir las transformaciones necesitamos poseer previamente el espacio. Esta dificultad la evitamos, del mismo modo que se ha resuelto en el proceso histórico de la Geometría, tomando como espacio provisional para definir las transformaciones un espacio euclídeo.

Ahora queda precisado el tema de que nos vamos a ocupar: se trata de determinar los espacios propios de la geometría proyectiva y de la algebraica.

2. *Los espacios proyectivos.*—Tomando, según hemos advertido, como espacios auxiliares los espacios euclídeos, podemos dar las siguientes definiciones de proyectividades:

a) *Definición de Poncelet.*—Se llama proyectividad entre dos espacios E_r y E'_r de la misma dimensión, r , y sumergidos en un mismo espacio ambiente E_n , a toda correspondencia biunívoca entre ellos obtenida mediante un número finito de proyecciones y secciones.

b) *Definición de Staudt.*—Se llama proyectividad entre dos espacios E_r y E_{n-r} de la misma dimensión $r > 1$, a toda correspondencia biunívoca entre ellos respecto de la cuál sean invariantes la dependencia y la independencia lineales. Se llama proyectividad entre dos espacios de dimensión l a toda correspondencia biunívoca entre ellos que conserve las razones armónicas.

En virtud de la definición de Poncelet, para que un espacio admita al grupo de las proyectividades es necesario y suficiente que admita a las perspectivas. Ahora bien, para que las perspectivas establezcan una correspondencia biunívoca sin excepción entre dos espacios euclídeos de dimensión r sumergidos en un espacio, E_n , de dimensión n , es necesario y suficiente que si E_r y E_{n-r} son dos subespacios cualesquiera de E , de dimensiones r y $n-r$ respectivamente, con la condición de que E_{n-r} , contenga a un subespacio E_{n-r-1} , tal que éste y E_r no tengan ningún punto común, se verifique que dichos espacios E_r y E_{n-r} tengan *siempre* un punto común y sólo uno. Ahora bien, los puntos comunes a E_r y a E_{n-r} vienen dados por un sistema de n ecuaciones lineales, no homogéneas, con n incógnitas, y, en virtud de la condición impuesta a los espacios E_r y E_{n-r} , se verifica que la característica de la matriz ampliada de dicho sistema es n , luego la característica de la matriz de los coeficientes ha de ser también n ; pero ésto no sucede siempre y, por tanto, el espacio euclídeo no es proyectivo.

Ahora bien, este hecho nos pone sobre la pista para construir un espacio proyectivo, ya que si homogeneizamos el anterior sistema de ecuaciones, obtendremos un sistema que siempre tendrá infinitas soluciones, y si (a_0, a_1, \dots, a_n) es una de ellas, todas las restantes se obtienen sin más que multiplicar ésta por un factor de proporcionalidad. Ahora bien, nosotros necesitábamos que los espacios E_r y E_{n-r} tuviesen un único punto

común, de aquí la necesidad de convenir en que todas las soluciones anteriores representen un mismo punto. Esto nos proporciona la siguiente definición: *Se llama punto de un espacio proyectivo de dimensión n a toda matriz de una fila y $n + 1$ columnas cuyos elementos pertenecen al cuerpo de los números reales y no son todos nulos, conviniendo en que dos matrices proporcionales representan al mismo punto.* Ahora bien, según hemos indicado anteriormente, el conjunto formado por todos estos puntos no constituye un espacio. Para transformarlo en un espacio que sirva a nuestro objeto conviene proceder de la siguiente forma: *Llamaremos hiperplano a toda matriz de una columna y $n + 1$ filas cuyos elementos son números reales no todos nulos con la condición de que dos matrices proporcionales representan al mismo hiperplano.* Entre los puntos e hiperplanos se define ahora la siguiente relación: *Un punto y un hiperplano se llaman incidentes cuando el producto de sus matrices es nulo.* Mediante esta relación de incidencia queda convertido el anterior conjunto de puntos en un espacio. Se comprueba ahora sin dificultad que este espacio admite al grupo de las proyectividades y es, por consiguiente, un espacio proyectivo.

Los espacios así obtenidos no son los espacios proyectivos más generales que se pueden construir; estos se obtienen sustituyendo el cuerpo de los números reales por un cuerpo arbitrario. Al cuerpo que se emplea para definir un espacio proyectivo se le llama cuerpo base del mismo.

Como puede sospecharse, existen propiedades de los espacios proyectivos que dependen de su cuerpo base. La más importante es la siguiente: Si el cuerpo base es arbitrario, las definiciones de proyectividad de Poncelet y Staudt no son, en general, equivalentes. La relación entre ambas es la siguiente: *Toda proyectividad en el sentido de Staudt equivale a una proyectividad en el sentido de Poncelet precedida de un automorfismo del cuerpo base.* En virtud de este teorema resulta que la condición necesaria y suficiente para que las definiciones de Poncelet y Staudt sean equivalentes, es que el cuerpo base no admita más automorfismos que el unidad.

Nosotros hemos demostrado el siguiente:

Teorema. La condición necesaria y suficiente para que un cuerpo ordenado no posea más automorfismos que el unidad, es que sea arquimedeano y que en él sea posible la extracción de raíces cuadradas de todos los elementos positivos.

Queda pendiente de solución este problema para cuerpos no ordenables.

Las proyectividades en el sentido de Poncelet entre dos espacios P_n y P'_n se representan analíticamente mediante n ecuaciones obtenidas igualando a cero n formas bilineales en dos series de variables $(x_0, x_1 \dots x_n)$ e $(y_0, y_1 \dots y_n)$, correspondientes a los puntos generales de P_n y P'_n respectivamente. De este modo se nos presentan las proyectividades como un caso particular de otras transformaciones, más generales, definidas por un sistema de m ecuaciones obtenidas igualando a cero m formas bihomogéneas respecto de las (x) y respecto de las (y) de grados arbitrarios. Estas transformaciones se llaman *algebraicas*, sus espacios correspondientes: *algebraicos*, y su geometría: *Geometría algebraica*.

3. LOS ESPACIOS ALGEBRAICOS. Por la definición de transformaciones algebraicas, podría pensarse que los espacios algebraicos eran los mismos espacios proyectivos, pero, como vamos a ver, no es así

En efecto, consideremos la correspondencia algebraica, T , definida por un sistema, S , de ecuaciones bihomogéneas en las (x) y en las (y) que cumpla las siguientes condiciones: 1.^a La variedad algebraica representada por las ecuaciones S es irreducible. 2.^a Entre las ecuaciones S existe una, $f_\alpha=0$, en la que figuran únicamente las (x) , y de grado, α , superior al primero. El conjunto de todos los puntos a los que corresponden imágenes, no vacías, mediante la transformación T , se obtiene eliminando en el sistema S las (y) . Así se obtiene un sistema eliminante, S' , formado por ecuaciones en las (x) , entre las que figura la ecuación $f_\alpha=0$. Ahora bien por ser la variedad representada por S irreducible, también lo es la variedad representada por S' ; y como entre estas ecuaciones figura una, la $f_\alpha=0$, de grado mayor que 1, resulta que la variedad correspondiente no es lineal, y por tanto, no es ningún espacio proyectivo.

Ahora bien, ¿se puede decir de las variedades algebraicas que sean espacios? La respuesta es afirmativa. Para ello basta con establecer que el conjunto de todas las subvariedades, de la variedad considerada, constituye una base para los conjuntos cerrados de la misma. De este modo queda convertida dicha variedad en un espacio topológico.

Resulta, por consiguiente, que *el conjunto de los espacios algebraicos coincide con el de las variedades algebraicas.*

El concepto básico de la geometría algebraica es el de punto general de una variedad algebraica. Sin entrar en su definición, nos limitaremos a decir que el punto general de una variedad algebraica de dimensión r , viene representado por una matriz: $(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n)$ en donde las (ξ) son funciones algebraicas definidas por ecuaciones cuyos coeficientes son polinomios en r parámetros con coeficientes del cuerpo base.

Sea V' la variedad algebraica transformada de V mediante la transformación T . Representemos por $(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n)$ al punto general de V , por $(\xi'_0, \xi'_1, \dots, \xi'_m)$ al punto general de V' por Σ al cuerpo que resulta de efectuar la adjunción al cuerpo base, k , de todas las (ξ) , y por Σ' al cuerpo que resulta de efectuar la adjunción a k de todas las (ξ') . Existe un subgrupo del grupo de las transformaciones algebraicas caracterizado por la propiedad de que para todas las transformaciones, T , del mismo, se verifica que los cuerpos Σ y Σ' , contruídos según acabamos de indicar, son isomorfos. A estas transformaciones se les llama *birracionales*. Estas transformaciones son las más sencillas entre las algebraicas y gozan de la propiedad de que la correspondencia es biunívoca para casi todos los puntos.

La propiedad más característica de las transformaciones algebraicas, que las diferencian de otras transformaciones —incluso de las topológicas—, es que en ellas el concepto de punto no es invariante. De aquí nace la mayor complicación de estas transformaciones y al mismo tiempo las propiedades que dan a su estudio mayor interés.

En las transformaciones birracionales el concepto de punto viene sustituido por el concepto invariante de *rama de curva*. Las ramas de curvas de una variedad algebraica vienen representadas por series de potencias, en un parámetro cuyos exponentes no son, en general, enteros. Al dar al parámetro el valor cero toman dichas series valores numéricos que representan las coordenadas de un punto de la variedad llamado el *origen* de la rama. Este concepto de rama que es muy manejable cuando la variedad de que se trata es una curva, deja de serlo al aumentar la dimensión de

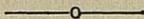
la variedad; de aquí la necesidad de sustituirlo por otro más sencillo. Este nuevo concepto es el de *valoración* de los cuerpos algebraicos. La teoría general de las valoraciones se debe a W. Krull y su introducción y empleo sistemático para el estudio de las transformaciones birracionales se debe a O. Zariski. Una valoración de un cuerpo es una cierta representación del mismo sobre un grupo abeliano y aditivo. Entre las valoraciones existe un subconjunto formado por las llamadas *valoraciones de dimensión cero*, que goza de la propiedad de que todas sus valoraciones pueden definirse mediante ramas de curvas contenidas en la variedad correspondiente. Al origen de estas ramas se le llama *centro* de la valoración correspondiente. Este concepto de centro de una valoración puede extenderse a valoraciones de cualquier dimensión y su introducción en la Geometría Algebraica, que se debe a Zariski, es de la mayor importancia, ya que permite manejar las subvariedades de una variedad como entes independientes de los puntos que contienen, pudiéndose definir mediante él la transformada de una subvariedad mediante una transformación birracional sin hacer intervenir los puntos de los que esté formada dicha subvariedad.

Las propiedades topológicas de una variedad algebraica están íntimamente relacionadas, según mostró Lefschetz, con la variedad de Riemann correspondiente. Ahora bien, según Dedekind, la variedad de Riemann correspondiente a un cuerpo de funciones algebraicas está formada por el conjunto de todos los *lugares* —*Stellen*— de dicho cuerpo. Por lugar de un cuerpo se entiende un homomorfismo del mismo sobre una ampliación algebraica del cuerpo base más el símbolo ∞ ; pues bien, estos homomorfismos son equivalentes a las valoraciones de dimensión cero, de aquí que se pueda definir como variedad de Riemann correspondiente a una variedad dada el conjunto formado por todas las valoraciones de dimensión cero de la misma. Ahora bien, las variedades de Riemann correspondientes a variedades definidas sobre el cuerpo de los números complejos gozan de la propiedad de ser espacios topológicos bicompatos. Esta propiedad es esencial en el estudio topológico de las variedades algebraicas; su extensión al caso de un cuerpo base arbitrario se debe a Zariski, el cual lo consigue mediante su Teoría de la uniformización local y el empleo de un teorema de compacidad de Steenrod.

El método aritmético de Zariski que ha convertido a la Geometría Algebraica en uno de los más bellos y rigurosos capítulos de la Matemática, nos ha permitido establecer los fundamentos de un estudio aritmético de las correspondencias algebraicas en general. En el paso de las transformaciones birracionales a las algebraicas aparece la complicación de que en éstas las valoraciones de dimensión cero ya no son invariantes como en aquellas, pudiendo transformarse en valoraciones de cualquier dimensión. No obstante, los resultados alcanzados nos permiten confiar en que el método aritmético de Zariski producirá en el estudio de las correspondencias algebraicas resultados tan fructíferos como ha producido ya en el de las correspondencias birracionales, siendo, por consiguiente, el método propio de la Geometría Algebraica.

INTRODUCCION AL CONOCIMIENTO DE LA POLAROGRAFIA *

por JULIAN BERNAL NIEVAS



En el año 1925, los profesores Heyrovsky y Shikata (1), dieron a conocer su método polarográfico de análisis químico, basado en la interpretación de las curvas corriente-voltaje, obtenidas al electrolizar soluciones de sustancias oxidables o reducibles, en una célula que contiene un electrodo formado por un tubo capilar muy fino del cual van cayendo gotas de mercurio.

En realidad este electrodo de gotas había sido ideado con anterioridad por el profesor G. Kucera (2), para estudiar las curvas de electrocapilaridad del mercurio en distintas soluciones de electrolitos. Durante sus investigaciones este profesor observó ciertas inflexiones peculiares, cuando las soluciones contenían sustancias reducibles, y fué él mismo quien indujo a Heyrovsky a estudiar estas anomalías.

Por este método es posible, con ciertas limitaciones, determinar simultáneamente cinco o seis sustancias diferentes. Siendo de gran utilidad en la determinación de trazas de elementos. Es aplicable tanto a sustancias orgánicas como a iones inorgánicos, presentando la gran ventaja de efectuar simultáneamente en una sola operación el análisis cualitativo y cuantitativo.

* * *

Las reacciones electrolíticas se caracterizan por el flujo de una corriente eléctrica entre la solución y los electrodos, y la magnitud de la corriente es una medida de los procesos químicos verificados en los electrodos.

Las gráficas obtenidas, llevando la diferencia de potencial, aplicada a una célula, contra la intensidad resultante, se llaman curvas corriente-voltaje.

Para obtener tales curvas, con el cátodo de gotas de mercurio, se emplea un montaje como el indicado en la fig. 1—que corresponde al esquema del Polarógrafo de Heyrovsky-Shikata (3).

(*) Conferencia dada en la Academia de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y Naturales de Zaragoza el día 6 de abril de 1948.

La célula de electrolisis *P* contiene: la solución a analizar; un tubo capilar de un diámetro interno de 0,03 mm., unido a un recipiente con mercurio, que deja caer las gotas a razón de una cada dos o cuatro segundos, conectado a un polo del generador de corriente electrodo de gotas de mercurio, y en el fondo del recipiente una capa estacionaria de mercurio, que actúa de segundo electrodo. Las gotas son muy pequeñas y su diámetro máximo en el punto de ruptura es de unos 0,5 mm.

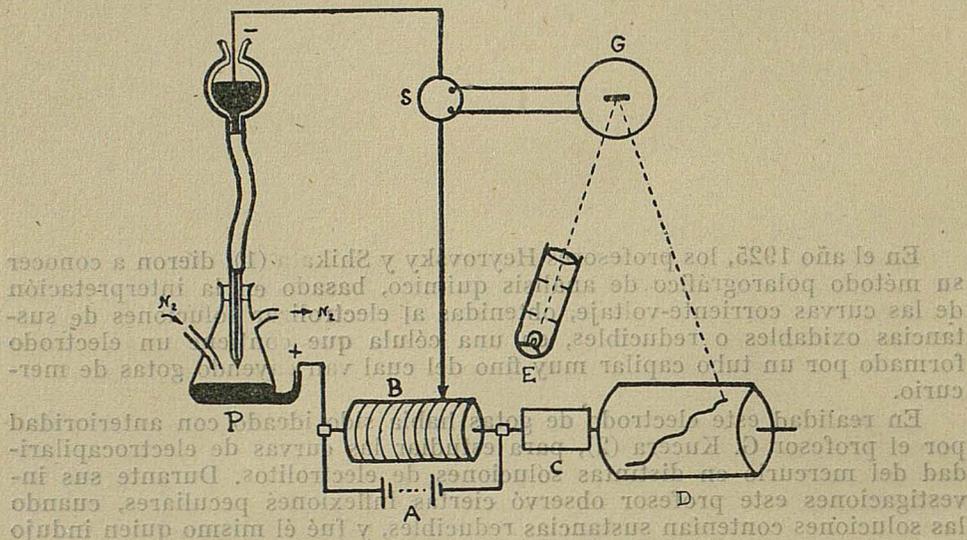


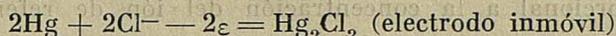
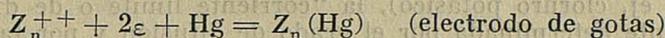
Fig. 1

La *f. e. m.* producida por una batería *A*, se descarga sobre los extremos de un hilo calibrado, arrollado en un cilindro *B*, que gira, por medio de un motor o mecanismo de relojería *C*, de velocidad variable, que igualmente transmite su movimiento a un tambor *D*, el cual soporta un papel fotográfico. Mediante este artificio se aumenta progresiva y automáticamente la *f. e. m.* aplicada a la célula de electrolisis y queda registrada en el papel fotográfico por el giro de éste. Un galvanómetro de espejo móvil *G*, recibe un pincel luminoso desde un foco *E* y lo refleja sobre el papel fotográfico. Los incrementos de corriente, al modificar el ángulo de giro del espejo móvil, hacen que su huella luminosa se vaya deslizando, quedando de esta forma dibujado el polarograma. Un shunt *S*, permite modificar la sensibilidad del galvanómetro. La corriente medida es muy pequeña, raramente excede de 50 microamperios.

Debido a que el oxígeno se reduce con facilidad en el electrodo de gotas, interfiriendo las curvas corriente-voltaje de otras sustancias, es necesario, en general, eliminar el aire disuelto en el electrolito, borboteando un gas inerte (nitrógeno, etc.) antes de la electrolisis, pero no durante ella.

La figura 2 representa un polarograma típico de una sal de zinc. Se observa que al comienzo sólo fluye una mínima corriente residual, hasta que se alcanza el potencial de descomposición. A partir de este momento

comienza la electrolisis, descargándose iones zinc en el cátodo de gotas —para formar una amalgama muy diluída—, y en el ánodo se produce la disolución del mercurio, con la consiguiente formación de calomelanos.



Cuando se sobrepasa el potencial de descomposición la corriente crece rápidamente, pero este incremento no es indefinido, sino que gradualmente se aproxima a un valor límite y por último se hace constante, aunque se siga incrementando la f. e. m. aplicada.

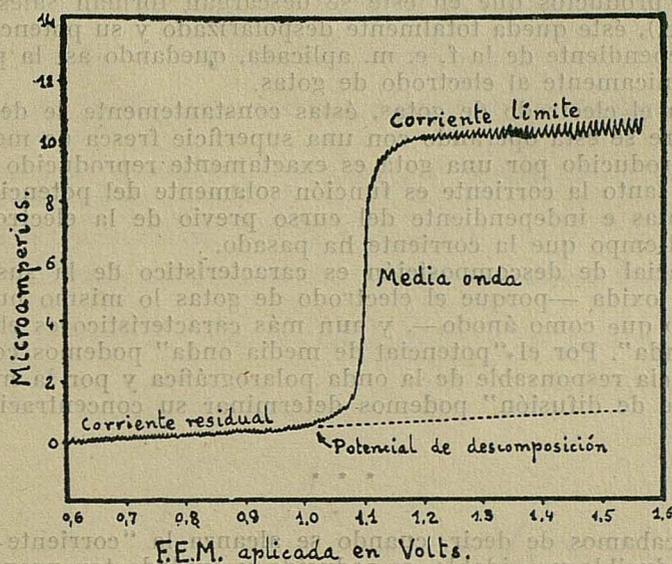


Fig. 2

“En las condiciones óptimas, y manteniendo todos los otros factores constantes, la corriente límite es directamente proporcional a la concentración de la sustancia que se reduce”. En este hecho se fundamenta el análisis polarográfico cuantitativo.

De esta “corriente límite”, también llamada “corriente de difusión”, es responsable un completo estado de polarización de concentración. Al descargarse los iones su concentración se agota en la superficie del electrodo, siendo compensada esta pérdida por difusión. El grado de difusión depende de la diferencia de concentración entre la superficie agotada y el centro de la solución. A medida que se incrementa la f. e. m., por encima del potencial de descomposición, la corriente incrementa rápidamente y la concentración de la sustancia en la superficie del electrodo disminuye también rápidamente, llegando a hacerse tan pequeña en relación con la concentración en el resto de la solución que la diferencia se aproxima a un valor constante, prácticamente igual a la concentración en la solución

y por tanto el grado de difusión también se hace constante. Desde este momento la cantidad de producto descargado es constante e independiente de la f. e. m. aplicada. Si además existe en el electrolito alguna sal indiferente (p. ej. cloruro potásico), la "corriente límite o de difusión" está prácticamente determinada por el grado de difusión y por tanto es directamente proporcional a la concentración del ión de referencia en el líquido.

Es interesante destacar que para obtener una "corriente límite", es necesario favorecer la "polarización de concentración", y ésta es tanto mayor cuanto menor es la superficie del electrodo, condición esta que llena perfectamente el electrodo de gotas de mercurio. Como por otro lado, el electrodo fijo está formado por una laguna de mercurio de gran superficie, si los productos que en éste se descargan forman sales insolubles (haluros, etc.), éste queda totalmente despolarizado y su potencial es constante e independiente de la f. e. m. aplicada, quedando así la polarización vinculada únicamente al electrodo de gotas.

Como en el electrodo de gotas, éstas constantemente se desarrollan y caen, siempre se está operando con una superficie fresca de mercurio y el fenómeno producido por una gota es exactamente reproducido por su sucesora. Por tanto la corriente es función solamente del potencial del electrodo de gotas e independiente del curso previo de la electrolisis y del espacio de tiempo que la corriente ha pasado.

El potencial de descomposición es característico de la sustancia que se reduce u oxida —porque el electrodo de gotas lo mismo puede actuar como cátodo que como ánodo—, y aun más característico es el "potencial de media onda". Por el "potencial de media onda" podemos conocer cual es la sustancia responsable de la onda polarográfica y por la magnitud de la "corriente de difusión" podemos determinar su concentración.

* * *

Según acabamos de decir, cuando se alcanza la "corriente límite", la sustancia reducible u oxidable, es reducida u oxidada tan pronto como se pone en contacto con la superficie del electrodo, y su concentración en ésta permanece constante y de un valor despreciable en comparación con la concentración en el cuerpo de la solución.

En el caso más general los iones son suministrados a la región agotada en la superficie del electrodo por dos fuerzas: una *fuerza de difusión*, proporcional al desnivel de concentración en la superficie del electrodo; y otra *fuerza eléctrica*, proporcional a la diferencia de potencial eléctrico. La corriente límite se puede considerar como la suma de "una corriente de difusión" y de "una corriente de emigración iónica".

Como la corriente eléctrica en un electrolito, es transportada indistintamente por todos los iones presentes, tomen o no parte en las reacciones de electrodo; si a la solución objeto de estudio le agregamos un gran exceso de una sal indiferente la "corriente de emigración" será transportada prácticamente en su totalidad por estos iones indiferentes y por tanto será, dentro de ciertos límites, constante. Quedando en consecuencia la corriente límite como una función de la fuerza o grado de difusión.

En el caso de sustancias reducibles u oxidables sin carga eléctrica, la "corriente límite" es igualmente una función de la corriente de difusión,

cuando la solución contiene una concentración relativamente grande de una sal indiferente.

El profesor Ilkovic, en 1934 (4), fué el primero en resolver el complejo problema de la difusión en el electrodo de gotas de mercurio y en derivar una ecuación para la corriente resultante. La difusión en este electrodo es simétrica esféricamente, pero debido al periodo de crecimiento y caída de las gotas de mercurio, el área del campo de difusión cambia continuamente durante la vida de una gota y por tanto el problema de la difusión es mucho más complicado que la difusión simétrica en un electrodo sólido esférico o en una gota de mercurio estacionaria. Aquí la difusión tiene lugar en un medio que está moviéndose con respecto al centro de la gota en dirección contraria a la de difusión. Por un camino más exacto, Mac Gillavry y Rideal, en 1937 (5), han ratificado la ecuación de Ilkovic:

$$i_t = 706 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \text{ microamperios.}$$

i_t = corriente en cualquier instante t durante la vida de una gota de mercurio.

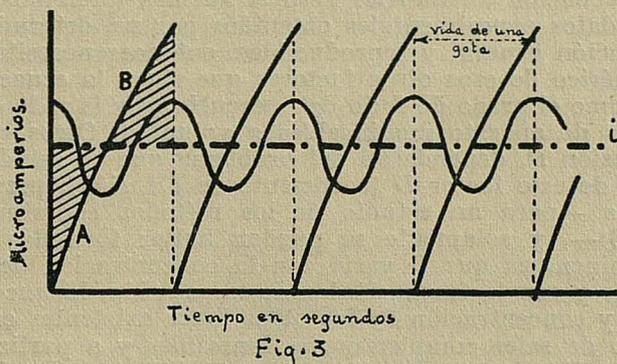
n = número de Faradays requeridos por unidad molar de reacción en el electrodo.

D = coeficiente de difusión de la sustancia reducible u oxidable.

C = concentración de la sustancia reducible u oxidable en milimoles por litro.

m = grado de flujo de mercurio en el electrodo de gotas en mgrs. por segundo.

t = vida de una gota en segundos.



Esta ecuación predice que la corriente incrementa con la raíz sexta del tiempo, durante la vida de una gota, es decir, la curva corriente-tiempo debe ser una parábola de sexto orden para cada gota, figura 3.

Con un galvanómetro ordinario D'Arsonval no se puede observar la curva completa corriente-tiempo de las gotas, por la inercia de la bobina móvil, observándose solamente oscilaciones pequeñas, cuya magnitud depende de las características del instrumento usado.

La "corriente media" durante la vida de una gota, viene definida grá-

ficamente por una recta paralela al eje de abscisas, dibujada de forma que las áreas sombreadas A y B sean iguales.

Matemáticamente la corriente media i viene definida por:

$$i = \frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} i_t dt.$$

en la que t_{\max} es la vida de una gota en segundos. De donde:

$$i = \frac{706 \cdot n D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3}}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} t^{1/6} dt$$

realizando la integración obtenemos finalmente:

$$i = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t_{\max}^{1/6}$$

y comparando esta ecuación con la inicial vemos que

$$i = \frac{605}{706} i_{\max} = \frac{6}{7} i_{\max}$$

la corriente máxima y la verdadera corriente media, son ambas directamente proporcionales a la concentración de la sustancia que se reduce u oxida en la solución.

* * *

Para que la corriente de difusión media sea proporcional a la concentración de la sustancia, que se oxida o reduce en el electrodo de gotas, es necesario que se mantengan constantes todos los otros factores que intervienen en la ecuación de Ilkovic. Pero si además queremos, como es lógico, que los datos experimentales obtenidos por un determinado aparato sean de aplicación general y reproducibles, entonces necesitamos el conocimiento numérico de esos otros factores que rigen la ecuación.

Algunos como el grado de flujo del mercurio m y la vida de una gota t , son constantes de aparato modificables a voluntad. Otros como el coeficiente de difusión D , dependerán del problema que se estudia.

El cálculo de este factor D (coeficiente de difusión), presenta algunas complicaciones —para un estudio de los métodos experimentales véase J. Duclaux (6)—, y solamente se pueden hallar fórmulas aproximadas que lo determinen, ya que D varía con la concentración de la sustancia que se difunde y con la fuerza iónica de la solución, lo que es decir, con la naturaleza y concentración de los otros iones existentes en la solución.

En el caso de sales completamente ionizables y a partir de las leyes generales de la difusión en función de la movilidad de los iones tenemos para el coeficiente de difusión:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \delta \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$$

R = constante molar de los gases

T = temperatura absoluta

N = número de Avogadro

δ = movilidad

y relacionando la movilidad con la conductividad límite se llega a la siguiente fórmula:

$$D^{\circ} = \frac{RT}{F^2} \left[\frac{\Lambda_{\infty}^{+} \Lambda_{\infty}^{-}}{\Lambda_{\infty}^{-} + \Lambda_{\infty}^{+}} \right] \cdot \left[\frac{1}{z^{+}} + \frac{1}{z^{-}} \right]$$

z = carga del ión respectivo

que sólo es válida para sales completamente ionizadas y a la diluición ideal.

Para sustancias sin carga eléctrica, formadas por grandes moléculas esféricas, mucho mayores que las moléculas del disolvente, el coeficiente de difusión se puede computar por la ecuación de Stokes-Einstein

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \delta = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

η = coeficiente de viscosidad del disolvente

r = radio de la molécula

donde sustituyendo las constantes por su valor numérico y hallando el radio en función del volumen de la esfera se llega a la expresión:

$$D = \frac{2,96 \times 10^{-7}}{\eta [V_m]^{1/3}} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$$

V_m = volumen molecular

y para las soluciones acuosas en que la viscosidad η del agua a 25° es $8,93 \times 10^{-3}$ dinas seg cm^{-2} queda:

$$D^{\circ} = \frac{3,32 \times 10^{-5}}{V_m^{1/3}} \text{cm}^2 \text{seg}^{-1} \text{ a } 25^{\circ}\text{C.}$$

a diluición ideal igualmente.

Como las anteriores fórmulas sólo son válidas para soluciones ideales y a diluición infinita, al tratar de aplicar los valores deducidos de ellas a los casos prácticos necesariamente introducimos errores —ya que la diluición finita, la presencia de sales extrañas, el pH del medio, etcétera, etcétera, han de modificar necesariamente su valor—, no obstante los errores vienen disminuidos afortunadamente en la aplicación, pues como se ve en la ecuación de Ilkovic la corriente de difusión es proporcional a la raíz cuadrada del coeficiente de difusión. Además la principal aplicación de estos coeficientes en el trabajo polarográfico, es para la evaluación n (número de Faradays requeridos por unidad molar de reacción en el electrodo) en un proceso determinado y para este objeto no se requieren unos valores muy exactos.

* * *

Antes de alcanzar el potencial de descomposición y debido a trazas de impurezas accidentales, siempre fluye una pequeña corriente residual, que aumenta linealmente con el incremento en la f. e. m. aplicada.

Para obtener la verdadera corriente de difusión hay que hacer una corrección por esta corriente residual, que es tanto más importante cuanto menor es la corriente de difusión, o lo que es lo mismo, cuanto menor es la concentración de la sustancia que se reduce.

Cuando tenemos una sola onda el mejor método de evaluar la verdadera corriente de difusión, es determinar por separado el polarograma de la solución que soporta el electrolito y luego el del electrolito con el soporte, restando de éste el primero.

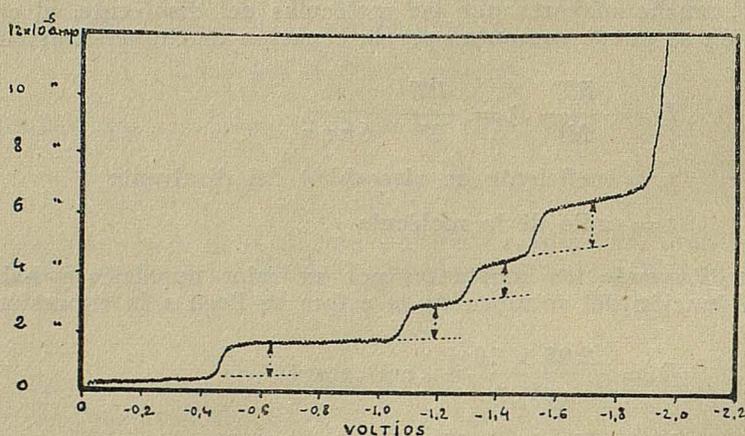


Fig. 4

Cuando el polarograma comprende varias ondas, se puede hacer la corrección por extrapolación, midiendo la distancia entre la línea extrapolada y la corriente de difusión total. Figura 4.

* * *

La ecuación de Ilkovic, manteniendo todos los otros factores constantes, toma la forma:

$$i_d = K.C.$$

en la que C es la concentración de la sustancia que se oxida o reduce y K es una constante, definida por las condiciones de trabajo. Esta expresión es válida, en general, con un error de $\pm 1\%$ para un intervalo de concentraciones desde 10^{-4} a 10^{-2} molar, hecha la correspondiente corrección por la corriente residual. La principal dificultad para calcular K , es la elección correcta del coeficiente de difusión, en las condiciones de trabajo. En la práctica, el valor de K se determina experimentalmente a partir de concentraciones conocidas de las sustancias, bajo las mismas condiciones que rigen en el análisis objeto de estudio.

* * *

La ecuación de Ilkovic, supuestos todos los otros factores constantes, toma la forma:

$$i_d = k \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

esta expresión es válida, con un $\pm 3\%$ de error, cuando la vida de la gota de mercurio está comprendida entre tres y seis segundos.

De la expresión anterior se deduce, que todo factor que tenga efecto sobre m o t , ejercerá influencia sobre el valor de la corriente de difusión.

Experimentalmente se puede determinar t , dejando caer un número determinado de gotas (p. ej. 25) y contando el tiempo requerido, este tiempo dividido por 25 nos dará la vida de una gota.

Para determinar el grado de flujo m , basta pesar el mercurio que fluye por el capilar en un tiempo medido T° , de donde:

$$m = \frac{M}{T^\circ} = \frac{Vd}{T^\circ}$$

si en esta expresión sustituimos V por su valor deducido de la ecuación hidrodinámica de Poiseuille —que si bien sólo es válida estrictamente para líquidos que mojen el capilar, se ha visto que el error es despreciable en este caso—, nos queda:

$$m = \frac{Vd}{T^\circ} = \frac{d}{T^\circ} \cdot \frac{\pi r_c^4 P T^\circ}{8l\eta} = \frac{\pi r_c^4 P d}{8l\eta}$$

se ve que m puede calcularse y modificarse conociendo el radio y la longitud del tubo capilar, así como la diferencia de presión hidrostática entre los dos extremos del tubo P y el coeficiente de viscosidad del mercurio η .

* * *

Una de las características de las curvas corriente-voltaje con el electrodo de gotas, es la frecuencia con que aparecen máximos (fig. 5), que imposibilitan la interpretación de las ondas, a menos que se tomen precauciones especiales para evitarlo.

La explicación de este fenómeno de los máximos, es uno de los problemas no resueltos todavía en la polarografía. Heyrovsky y sus colaboradores lo atribuyen a fenómenos de adsorción de la sustancia que se reduce sobre las gotas crecientes de mercurio, que impiden la completa polarización de concentración. Por el contrario Antweiler y sus partidarios suponen que el fenómeno es únicamente debido a fuerzas electrocinéticas originadas en la doble película mercurio-electrolito.

Es un hecho conocido que cuando un electrodo de mercurio se polariza, su tensión superficial varía. Lippman fué el primero que examinó este hecho cuantitativamente. Al polarizar catódicamente el electrodo de mercurio en un líquido capilarmente inactivo, la tensión superficial crece hasta un máximo electrocapilar (fig. 6), este máximo ocurre a un potencial de $-0,56$ voltios medido contra un electrodo normal de calomelanos, al seguir aumentando las cargas negativas la tensión superficial vuelve a decrecer. A ese momento en que el mercurio está sin carga se le llama "máximo electrocapilar o punto isoeléctrico".

Al estudiar los máximos de las curvas corriente-voltaje, Heyrovsky distingue entre máximos positivos o negativos, según se produzcan del lado positivo o negativo de la curva electrocapilar, y preconiza que la adición de colorantes ácidos o coloides negativos suprimen en general los máximos positivos, y los colorantes básicos o coloides positivos suprimen los negativos.

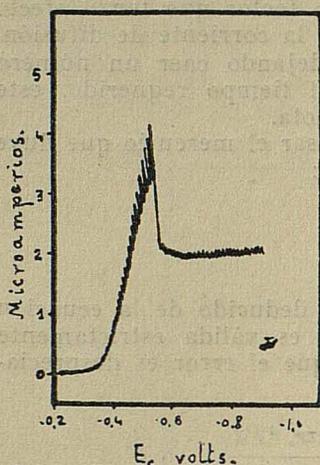
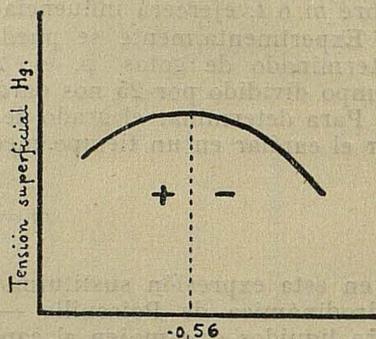


Fig. 5



E. ct.º E.N.C. Volts. - Curva electrocapilar en una sol. de un electrolito capilarmente inactivo.

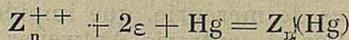
Fig. 6

A pesar de las reglas anteriores, se suelen presentar frecuentes anomalías y sorpresas al introducir estos supresores de los máximos.

* * *

En las curvas corriente-voltaje a la parte ascendente, comprendida entre el potencial de descomposición y el potencial al que se alcanza la "corriente de difusión", se le llama "onda polarográfica". El potencial correspondiente a su parte media —media onda—, sirve para reconocer la sustancia que se oxida o reduce en el electrodo de gotas.

Consideremos el caso de la reducción del zinc:



de acuerdo con la fórmula de Nernst el potencial de electrodo para la reacción anterior viene dado por:

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Z_n(Hg)] \cdot \lambda'}{[Z_n^{++}] \cdot \lambda \cdot A_{Hg}}$$

E_0 = potencial normal de la amalgama

$[Z_n(Hg)]$ = concentración de la amalgama formada en las gotas de mercurio

$[Z_n^{++}]$ = concentración de iones zinc en la película líquida adyacente a las gotas de mercurio

λ' y λ = los correspondientes coeficientes de actividad

A_{Hg} = actividad del mercurio en la amalgama.

Como la amalgama formada es muy diluida, A_{Hg} será prácticamente constante e igual a la actividad del mercurio, pudiendo escribir la ecuación anterior así:

$$E = E_a^0 - \frac{RT}{2F} l_n \frac{[Z_n(Hg)]\lambda'}{[Z_n^{++}]\lambda}$$

De acuerdo con la ecuación de Ilkovic la "corriente de difusión" es proporcional a la concentración iónica en la solución $[Z_n^{++}]$.

$$i_d = K[Z_n^{++}]$$

y en cualquier punto de la onda, la "corriente" es proporcional a la diferencia de concentraciones entre el cuerpo de la solución $[Z_n^{++}]$ y la película adyacente a las gotas de mercurio $[Z_n^{++}]$.

$$i = K([Z_n^{++}] - [Z_n^{++}])$$

igualmente la concentración en zinc en la amalgama es también proporcional a la corriente.

$$i = K_a \cdot [Z_n(Hg)]$$

de esas expresiones podemos sacar:

$$[Z_n(Hg)] = \frac{i}{K_a}$$

$$[Z_n^{++}] = \frac{i_d - i}{K}$$

y sustituir sus valores en la ecuación de Nernst.

$$E = E_a^0 - \frac{RT}{2F} l_n \frac{K\lambda'}{K_a\lambda} - \frac{RT}{2F} l_n \frac{i}{i_d - i}$$

Cuando i sea igual a $\frac{i_d}{2}$ (media onda) queda:

$$E_{1/2} = E_a^0 - \frac{RT}{2F} l_n \frac{K\lambda'}{K_a\lambda}$$

es decir el potencial de media onda, para una experiencia determinada,

es una constante, cuyo valor es una expresión del potencial normal característico de la reacción.

Por consideraciones similares, llegaríamos a establecer ecuaciones parecidas para la onda polarográfica en otros casos distintos tales como: paso de un estado de oxidación a otro, formación de complejos, reducción u oxidación de sustancias orgánicas, etc., etc.

* * *

En su forma más esquemática, la polarografía consiste por tanto en el estudio e interpretación —cualitativa y cuantitativa—, de las curvas corriente-voltaje originadas sobre un electrodo de mínima superficie, en un completo estado de polarización de concentración. Este fenómeno no será privativo del electrodo de gotas de mercurio —no obstante, el más difundido—, sino que cualquier otro capaz de experimentar el mismo grado de polarización extrema podrá ser aplicado y así en la llamada “Voltametría”, se persiguen los mismos fines analíticos por la polarización que experimenta un microelectrodo, formado por un alambre de platino de 3 mm. de longitud y 0,5 mm. de diámetro.

Una variante interesante ha sido introducida recientemente por el profesor A. Rius en colaboración con J. Llopis (7), los cuales sustituyen el electrodo de gotas por una vena continua de mercurio polarizada que atraviesa la solución. En este caso la superficie catódica es mucho mayor que en el electrodo de gotas, no obstante estos investigadores han encontrado que se produce igualmente la capa de difusión, fundamental para la polarografía. También han observado que al utilizar mayores intensidades, se puede disminuir la sensibilidad del aparato de medida, sustituyendo los galvanómetros de espejo con amperímetros más asequibles y menos delicados en manejo.

La obtención experimental de un polarograma se puede realizar sin más aparatos que un alambre o resistencia calibrada y un galvanómetro sensible provisto de un shunt, que permita variar su sensibilidad en cantidades conocidas, agrupados en la forma indicada en la figura 1. Pero la importancia y gran campo de aplicaciones alcanzados por la Polarografía, ha estimulado la investigación científica en una forma tal, que hoy existen un gran número de complicados aparatos dotados de toda clase de refinamientos mecánicos y eléctricos, para obtener automáticamente y de la forma más exacta las curvas corriente-voltaje.

Uno de los modelos más interesantes, aunque todavía poco difundido, es el Matheson y Nichols, que hacen uso del oscilógrafo de rayos catódicos a cuyo circuito se le conoce con el nombre de “barrido lineal”, fig. 7.

La fuente de potencial que polariza a la célula del electrodo de gotas, consiste en un condensador de 40 microfaradios, que recibe la carga de una batería de 45 voltios a través de una resistencia variable de 20.000 ohmios. Un motor que mueve un contacto cortocircuito S, descarga periódicamente el condensador.

Por este dispositivo de contacto, la f. e. m. aplicada a la célula va de 0 hasta alrededor de 2,4 voltios, durante un período de una pequeña fracción de segundo, vuelve a cero y crece nuevamente, estableciendo un “barrido lineal” de voltaje de unos 30 ciclos por segundo.

Las placas horizontales de un oscilógrafo, controlan la diferencia de potencial —entre el electrodo de gotas y un electrodo de referencia de potencial invariable—, variando periódicamente de 0 a 2,4 voltios, treinta veces por segundo. Las placas verticales controlan la corriente de la célula, por la caída potencial que crea a través de la resistencia de 10.000 ohmios, la cual es amplificada antes de ser aplicada a dichas placas de desviación del oscilógrafo.

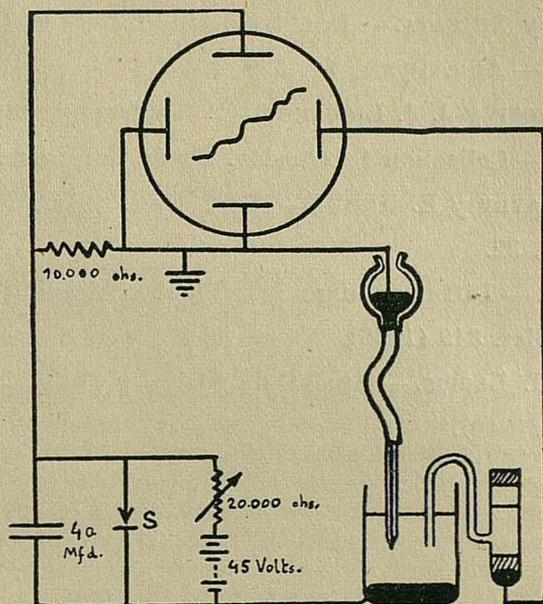


Fig. 7.

Si en este aparato empleamos el electrodo de gotas corriente, entonces durante la vida de una gota de mercurio, se producen gran número de barridos y la curva corriente-voltaje cambia de forma constantemente, ya que la corriente es función del área de la gota y ésta es distinta en cada barrido.

Pero si se acelera fuertemente el goteo del mercurio y se sincroniza el número de gotas por segundo con la frecuencia del barrido lineal, es decir, una vida para cada gota exactamente de $1/30$ de segundo, entonces cada gota recibe un solo barrido y la curva aparece continua y estacionaria sobre la pantalla fluorescente de visión, pues aunque en realidad es un punto moviéndose con gran rapidez, si la frecuencia del barrido es mayor que la persistencia de las imágenes en la retina, el oscilograma aparece como una línea luminosa.

Las placas horizontales de un oscilógrafo controlan la diferencia de potencial—entre el electrodo de gotas y un electrodo de referencia de potencial invariable— variando periódicamente de 0 a 2.4 voltios treinta veces por segundo. Las placas verticales controlan la corriente de la caída por la caída potencial que crea a través de la resistencia de 10.000 ohmios, la cual es amplificada en el oscilógrafo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) — HEYROVSKY y SHIKATA. — Rec. trav. chim. 44, 496 (1925).
- (2) — G. KUCERA. — Ann. Pysic. 11, 529 (1903).
- (3) — I. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE. — Polarography, 223 (1946).
- (4) — D. ILKOVIC. — Collection Czechoslov. Chem. Commun. 6, 498 (1934).
- (5) — D. MAC GILLAVRY y E. RIDEAL. — Rec. trav. chim. 56, 1013 (1937).
Ibid. nota 3, 32.
- (6) — J. DUCLAUX. — Diffusion dans les liquides. Actualites Scientifiques et Industrielles. 349 (1936).
- (7) — A. RIUS y J. LLOPIS. — Anales de Física y Química, XLII, número 408, 617 (1946).

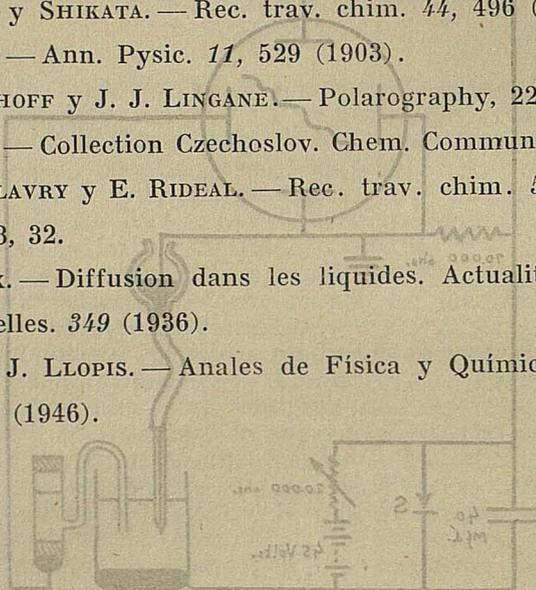


Fig. 1.

Si en este aparato empleamos el electrodo de gotas corriente enton-
ces durante la vida de una gota de mercurio, se producen gran número
de partidos y la curva corriente-voltaje cambia de forma constantemente
ya que la corriente es función del área de la gota y ésta es distinta en
cada partido.
Pero si se acelera fuertemente el goteo del mercurio y se sincroniza el
número de gotas por segundo con la frecuencia del partido final, es
decir una vida para cada gota exactamente de 1/30 de segundo, entonces
cada gota recibe un solo partido y la curva aparece continua y estaciona-
ria sobre la pantalla fluorescente de visión, pues aunque en realidad es
un punto moviéndose con gran rapidez, si la frecuencia del partido es
mayor que la persistencia de las imágenes en la retina, el oscilograma
aparece como una línea luminosa.

HILADO DE VISCOSAS EN DIVERSOS BAÑOS METALICOS

por EDUARDO BLANCHARD CASTILLO

HILADO DE VISCOSAS EN DIFERENTES BAÑOS

Con el hilado de la viscosa se consigue la formación de la fibra de celulosa regenerada, haciendo pasar aquélla por una lámina metálica o tobera, provista de numerosos orificios de diámetro muy pequeño e introducida en un baño salino ácido; con éste se precipita el gel de la disolución de xantato, descomponiéndose éste seguidamente. Esta acción la efectúan de preferencia los ácidos, pero se ha visto que utilizando baños de hilado en cuya composición entran exclusivamente ácidos minerales, no se pueden obtener fibras de valor técnico suficiente para ser de aplicación práctica. Los ácidos dan lugar a una descomposición y coagulación demasiado rápida del xantato, con formación de muchos productos gaseosos que comunican malas propiedades a la fibra, por lo cual conviene emplear baños que contengan una cantidad bastante crecida de una sal, cloruros o sulfatos. En los primitivos trabajos se empleaban dos soluciones de hilado, por las cuales se hacía pasar la fibra de viscosa; se disponía primeramente un baño inferior que contenía una sal, la cual coagulaba el xantato y después otra superior, que llevaba el ácido y que terminaba la descomposición de la fibra de xantato anteriormente formada.

Más tarde se han desarrollado baños en los que van siempre juntos el ácido y la sal, siendo el primero empleado el llamado baño de MUELLER (1), en cuya composición interviene el ácido sulfúrico y un sulfato, de sodio o de amonio, principalmente; este baño contiene siempre un exceso de ácido, variándose la cantidad y proporción de ácido: sal según el grado de maduración de la viscosa y según su alcalinidad. Como la composición y el estado de maduración de la viscosa pueden variar en la fábrica dentro de ciertos límites más o menos amplios, conviene encontrar un baño que se comporte de la misma manera para estas diferentes viscosas, lo cual se consigue haciendo que la relación entre ácido y sal sea pequeña; como consecuencia, se ha modificado el baño anteriormente indicado, empleando una temperatura para el hilado de 45-40°C (2).

La acción de la sal en el baño de hilado es el formar en la fibra de viscosa una capa externa de xantato coagulado, la cual impide que el ácido penetre rápidamente en el interior de aquélla, ya que ahora lo tiene

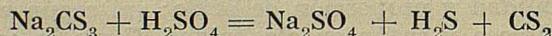
que hacer por difusión y resultando, por tanto, más lenta la descomposición ulterior del xantato. La capa exterior de la fibra actúa como de membrana semipermeable, a través de la cual se difunde el agente ácido coagulante; al ser la presión osmótica del baño de hilado en el exterior de la fibra mucho mayor que la del interior de la misma, se produce un transporte de líquido del interior hacia el exterior (3), dando lugar a una contracción de la superficie de la fibra que ya no resulta de sección circular, sino más bien ondulada y deforme. Esta cubierta de xantato coagulada es lo suficientemente permeable a los gases para permitir que los productos gaseosos que se originan en el interior de la fibra por la acción del ácido sobre el xantato y demás componentes de la viscosa, salgan al exterior, sin que aquéllos produzcan deformaciones en la estructura de la fibra.

Es lógico que, según sea el diámetro o título de la fibra, así se ha de variar la composición del baño, debiendo contener éste una cantidad de ácido mayor cuando se desean hilar fibras de pequeño diámetro que cuando se obtienen fibras de título elevado; a BRONNEET (4) se debe la "regla de la raíz cuadrada" por la cual, cuando se conoce la concentración C_a de ácido del baño de hilado con la que se consigue una buena fibra de título T_a (medido en deniers), puede calcularse la concentración C_x de ácido, necesaria para obtener una fibra de título T_x sin más que aplicar la relación:

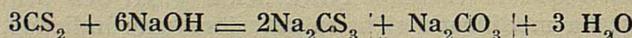
$$\frac{C_a}{C_x} = \sqrt{\frac{T_x}{T_a}}$$

Sin embargo, no siempre se consiguen fibras suficientemente resistentes al salir del baño hilado debido a que contienen aún parte del xantato sin descomponer, por cuyo motivo es necesario hacerlas pasar por un segundo baño que contenga, o una solución ligeramente ácida, o bien agua caliente, los cuales terminan la regeneración de la celulosa.

Por la acción del baño de hilado no sólo tiene lugar una descomposición del xantato de celulosa, sino que también reacciona el ácido, como ya hemos indicado arriba, con los productos secundarios formados durante la xantogenación y maduración de la viscosa (sulfuros, tiocarbonatos, etc.). En la reacción del ácido con el xantato y con los tiocarbonatos se pone en libertad CS_2 :



El sulfuro de carbono reacciona en parte con la NaOH de la viscosa aún no neutralizada, con formación de nuevas cantidades de tritio carbonato y de carbonato sódico:



Este carbonato sódico es descompuesto por el ácido:



El CS_2 que no ha reaccionado es arrastrado parcialmente por la fibra y después se trata de recuperar antes de someter ésta a los tratamientos posteriores.

Por la reacción del ácido sulfúrico con los sulfuros, sulfitos y tiosulfatos, hay, además, formación de H_2S , SO_2 y S libre que enturbia e impurifica el baño de hilado.

Midiendo la velocidad de descomposición de la viscosa en el hilado, INOUE (5) deduce de sus experiencias que por el ácido del baño de hilado no sólo se origina una descomposición de los componentes alcalinos de la viscosa, sino que también tiene lugar una deshidratación de éstos; ésta es proporcional al grado de descomposición, pudiendo calcularse éste del valor de dicha deshidratación. Además, la velocidad de descomposición de la fibra en el aire después de salida del baño de hilado es tanto mayor cuanto menor es el trayecto recorrido por la fibra en el baño, o sea, dicho con otras palabras, cuanto menor es la distancia entre la tobera de hilado y el punto de salida del cable de fibra de dicho baño, tanto mayor es la cantidad de álcali que permanece sin neutralizar en la fibra. Parece ser que el tiempo de reacción necesario para alcanzar en la fibra un cierto grado de descomposición, es proporcional al cuadrado del radio de la fibra sumergida en el baño de hilado (6).

LOEBERING (7) estudia los procesos químicos y físicos que tienen lugar durante el hilado; el estiramiento da lugar a la orientación de las cristalitas constitutivas del agregado fibrilar y, por tanto, a la aparición de una estructura; ello se conoce ya debidamente en la teoría y en la práctica industriales. Si bien se logra conseguir fibras que tengan una resistencia superior a los 30 km. de longitud de rotura empleando unas materias primas muy puras, hay que hacer la salvedad de que no son éstas exclusivamente las que determinan el valor de empleo de la fibra, sino que también intervienen en el proceso una serie de condiciones físicas y coleidoquímicas. Puede verse (8) cómo con una celulosa de madera de haya es posible obtener una fibra mejor que la que resulta partiendo de Linters de algodón; cuando, además de las buenas condiciones de xantogenación se han determinado las mejores condiciones de hilado, puede formarse un verdadero juicio sobre el valor de la materia prima. En el mismo lugar puede verse cómo las condiciones de hilado poseen una gran influencia sobre la resistencia y el estiramiento de las fibras.

La orientación de las cristalitas no es la misma en todas las partes de la sección de la fibra; la capa externa, al salir por el orificio de la tobera de hilado, sufre una disminución de su velocidad por efecto de la fricción con las paredes laterales; esta velocidad alcanza su valor máximo en la parte central de la fibra de viscosa, pero como después en el órgano de recogida la velocidad de arrastre de todas las partes de la fibra interiores y exteriores, es la misma, antes de llegar hasta aquí han de experimentar una modificación aquellas velocidades, de manera que la periferia de la fibra que salía de la tobera muy lentamente ha de sufrir un aumento grande en su velocidad y por tanto, un gran estiramiento para llegar a adqui-

rir la velocidad de la devanadera, mayor que el que ha de experimentar la parte interna de la fibra, que ya salía de la tobera con una velocidad elevada (9).

No es del todo sencillo modificar la formación de la fibra en el sentido deseado, no siendo suficiente variar uno solo de los factores que intervienen en el proceso, sino que hay que elegir detenidamente todas las variables que en él intervienen, determinando cuáles son los valores más convenientes en lo que se refiere a la composición de la viscosa y después de hilar estas viscosas según el método que a ellas más convenga.

Dada la importancia que tiene la composición del baño de hilado por depender de ella directamente la calidad de la fibra obtenida y, especialmente, sus propiedades mecánicas, hemos estudiado la influencia que ejercen sobre éstas diferentes baños.

PARTE EXPERIMENTAL

Se opera con una viscosa tipo, obtenida siempre en las mismas condiciones y partiendo de celulosa de pino, de 88-89 % de alfacelulosa.

Obtención de la viscosa. — La celulosa se merceriza durante 90 min. con lejía de 240 gr. /1 NaOH, manteniendo la temperatura entre 18-20° C. La álcalicelulosa se prensa hasta una composición de 30 % de alfacelulosa y 16 % de NaOH, se desmenuza durante 2 horas, manteniendo la temperatura a unos 30° C. como máximo y, finalmente, se lleva a la premaduración, que dura 35 h. a 25° C.

La álcalicelulosa se xantogena en un tambor de xantogenación, con un 35 % de CS₂ referido a alfacelulosa, a una temperatura de 23-28° C. y durante 180 min. El xantato se disuelve durante 6 h., con agitación constante, siendo la temperatura de disolución de 8-10° C.

La composición de la viscosa debe oscilar entre:

7,8 - 8,3 % de alfacelulosa
y 6,7 - 7,3 % de NaOH.

En algunos casos se varía el tanto por ciento de NaOH que se reduce hasta 5 % y el de alfacelulosa se eleva hasta el 9 %.

La viscosa se somete a una postmaduración que dura hasta que por su análisis se obtienen unos valores que oscilan entre amplios límites, según los casos y las condiciones de hilado. En cada tabla que sigue y en cada experiencia se expresan los valores que tiene cada una de estas variables.

La viscosa, una vez madurada y eliminadas las burbujas de aire dejándola un cierto tiempo en un recipiente a vacío, se filtra y se somete al hilado haciéndola pasar por una bomba de engranajes, que impulsa una cantidad constante y determinada de viscosa por unidad de tiempo a través de la tobera de hilado. Estas bombas son las que denominaremos más tarde

“bombas de hilado”. Entre la bomba y la tobera de hilado existe un filtro que sirve para eliminar las últimas impurezas que pueda arrastrar la viscosa y evita que aquéllas taponen los orificios de dicha tobera. El ajuste en estas bombas de hilado debe ser lo más perfecto posible para que siempre nos proporcionen una fibra de diámetro uniforme, manteniendo siempre el mismo número de revoluciones por minuto en la bomba. El diámetro de la fibra depende del contenido de la viscosa en alfacelulosa, de la cantidad de viscosa impulsada por la bomba en cada revolución, del número de r.p.m. de la bomba y de la velocidad de recogida de la fibra una vez que ha salido de la tobera de hilado. Si ésta tiene 1.200 orificios y la fibra que se desea obtener es de 2,5 den. (el título en deniers de la fibra es el peso en gramos de 9.000 m. de ésta) equivale a un total de:

$$1.200 \times 2,5 = 3.000 \text{ den.}$$

por tobera de hilado. La cantidad de celulosa a suministrar por minuto, suponiendo una velocidad de recogida de 50 m. por min. y una humedad de la fibra de un 10 %, es de:

$$\frac{3.000}{9.000} \times 50 \times 0,9 = 15 \text{ gr. de celulosa/min.}$$

Si el peso específico de la viscosa es de 1,12 y su contenido en alfacelulosa es de 8 %, han de pasar por la bomba de engranajes:

$$\frac{100}{8} \times \frac{15}{1,12} = 167,4 \text{ c. c. de viscosa/min.}$$

Disponiendo de una bomba que nos dé 12 c. c. de viscosa por revolución, el número de r.p.m. que aquélla ha de dar es de:

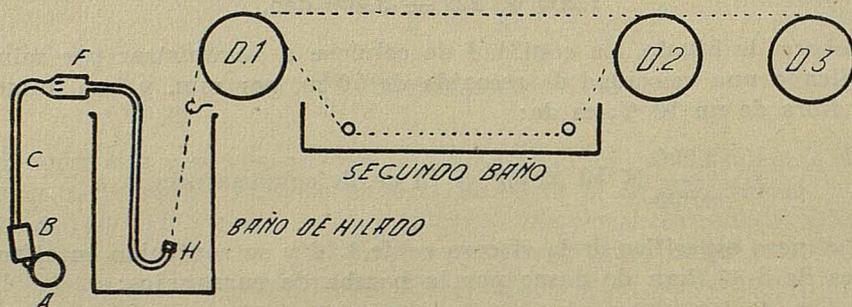
$$\frac{167,4}{12} = 13,95 \approx 14 \text{ r.p.m.}$$

No tenemos aquí en cuenta la contracción que experimenta la fibra por efecto de la coagulación que tiene lugar entre la tobera de hilado y los órganos de recogida de aquélla; esto hace que exista un cierto estiramiento y que, por tanto, el diámetro de la fibra sea menor que el calculado. Este estiramiento es la relación existente entre la velocidad de recogida de la fibra y la velocidad de salida de la viscosa por los orificios de hilado; se calcula suponiendo que la viscosa al salir forma un cilindro cuya base tiene una superficie igual a la de un orificio multiplicada por el número de éstos y cuya altura es su velocidad de salida.

Con el fin de comunicar a la fibra unas mejores propiedades mecánicas antes de que termine la completa coagulación y destrucción del xantato, o sea, mientras aquélla conserva aún el estado plástico, se le somete a un nuevo estiramiento cuya finalidad es la de favorecer la formación de las cristalitas o haces de macromoléculas en la fibra, a lo largo de su

eje principal. Es fundamental el agregar al baño de hilado sustancias que retarden la coagulación y entre ellas son las más indicadas los sulfatos Zn y Mg. En nuestras experiencias la fibra se estira entre dos devanadoras, cada una de ellas accionada por un motor con su reductor independiente, pudiendo ser estirada en el aire o bien sumergiéndola en un segundo baño que contiene o agua caliente o una solución ácida.

El dispositivo general de hilado es el que se indica en la fig. 1. La viscosa es enviada por la tubería A desde el dispositivo donde se halla almacenada, a la bomba de engranajes B, cuya velocidad se regula convenientemente por medio de un motorcito y un regulador. De aquí pasa a la pipa de hilado, de material inatacable por los ácidos (por ej., goma endurecida), atraviesa el filtro de bujía F y sale por la tobera H introducida en el baño de hilado.

FIG. 1.^a

La fibra es recogida por la devanadora D_1 que gira a una velocidad conocida y después de darle una vuelta a ésta se pasa a la D_2 y de aquí a la D_3 , donde se recoge. La devanadora D_2 gira a una velocidad determinada mayor que la de D_1 , y la D_3 a su vez gira con una velocidad ligeramente superior a la de la D_2 , midiéndose el estiramiento por la relación entre las velocidades de giro de D_3 y D_1 .

Como la velocidad con que se coagula la viscosa y se descompone el xantato depende de su estado de maduración, así como de la composición del baño de coagulación, estos dos factores tienen una gran influencia sobre la conservación del estado plástico-elástico más apto para verificar el estiramiento de la fibra. Para viscosas jóvenes, o sea, aquellas que han experimentado una maduración corta, se precisan baños con mayor concentración en ácido, o bien un trayecto sumergido en el baño de coagulación mayor que los necesarios para el hilado de viscosas muy maduras. Las viscosas jóvenes introducidas en un baño que para ellas no sea lo suficientemente ácido, conservan una plasticidad excesiva que hace que no se efectúe bien la orientación de los haces de macromoléculas.

El estiramiento de la fibra no ha de verificarse tampoco demasiado tarde, porque entonces si en aquella se encuentra muy avanzada la descomposición del xantato y la regeneración de la celulosa, ha perdido mucho de su carácter plástico deformable y por lo tanto, se rompe al estirla. El estira-

miento ha de tener lugar en un momento en el cual la capa externa se halle ya coagulada (xantato coagulado), pero aún no totalmente descompuesta.

El haz de fibras recogido en D_3 se corta, se trata por agua caliente débilmente alcalinizada por NaOH, después se lava con agua caliente a 80-85°C y finalmente se deseca a 105-110°C.

En las experiencias que a continuación describimos se ha procurado estudiar la influencia que poseen algunos de los distintos factores y variables que intervienen en el proceso de hilado sobre las propiedades físicas de la fibra; para esto, en general se han mantenido constantes todas las variables menos una, que es aquella cuya acción es la que se estudia.

También hemos hilado fibras de viscosas en diferentes baños de sales metálicas, viéndose cuáles son la propiedad mecánica de las fibras obtenidas.

Los distintos puntos tratados son los siguientes:

1) Influencia del contenido en H_2SO_4 y Na_2SO_4 en el baño de hilado sobre las propiedades mecánicas de las fibras.

2) Influencia del contenido en $ZnSO_4$ en el baño de hilado sobre las propiedades físicas de las fibras.

3) Influencia del contenido en $FeSO_4$ en el baño de hilado sobre las propiedades físicas de las fibras.

4) Hilado de viscosas con baños de alumbre (sulfato aluminico potásico).

5) Hilado de viscosas con baño de alumbre y $MgSO_4$.

6) Hilado de viscosas con baño de $(NH_4)_2SO_4$.

7) Hilado de viscosas con estiramiento al aire, en agua caliente y en baño ácido.

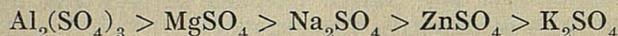
8) Dependencia existente entre el diámetro de los orificios de las toberas de hilado y la resistencia de la fibra.

Haremos a continuación el estudio detallado de cada uno de estos puntos.

1) *Influencia de la concentración en H_2SO_4 y Na_2SO_4 en el baño de hilado sobre las propiedades físicas de las fibras.*

En el baño normal de hilado de la viscosa son el ácido sulfúrico y el sulfato sódico los dos componentes cuyo empleo se halla más extendido y cuya acción ya se ha descrito anteriormente. MATTHAES (10) ha realizado una serie de ensayos para determinar la influencia del contenido salino del baño de hilado sobre la contracción que experimenta la fibra en dicho baño. Para ello opera durante el hilado a una temperatura de 45°C, con un trayecto de fibra dentro del baño de 12 cm. y una concentración en ácido sulfúrico de 13,5 % en dicho baño. Varía la cantidad y el tipo de sulfato metálico, deduciendo de sus investigaciones que la contracción que experimenta la fibra de xantato en el baño de precipitación depende de su contenido en sulfato, de tal forma, que aquella aumenta con la con-

centración de sal. Posee una gran influencia la sal que se halla contenida en el baño; para el mismo número de moles de sal anhidra, la que origina una mayor contracción en la fibra es el sulfato aluminico (trivalente). Después vienen, por este orden:



El ZnSO_4 ocupa una posición especial, debido a que éste presenta la particularidad de experimentar la doble descomposición con el Na del xantato de la fibra, para dar xantato de Zn.

Estudia asimismo la contracción que experimenta la fibra en baños ácidos exentos de sal, y para distintas concentraciones del ácido. Observa que los baños muy concentrados muestran a partir de un cierto valor del contenido en H_2SO_4 un comportamiento completamente diferente al de los baños con pequeña concentración en ácido. Así, con baños que contengan más de 55 % de ácido sulfúrico se obtienen unas fibras muy resistentes (3-4 gr/den.) (11). La acción de esta elevada concentración del baño de hilado en ácido no está aún muy aclarada, suponiéndose que se trata de un apergaminado de la fibra.

A los mismos resultados han llegado MORDEN y colaboradores (12), quienes comprueban que para la obtención de una fibra resistente, un baño con 40 % de H_2SO_4 es peor que uno con 60 % del mismo. LILIENFELD (13) da otro baño que contiene 45-55 % de H_2SO_4 , sólo o juntamente con HCl, HNO_3 ó H_3PO_4 , además de sales neutras o ácidas.

Posteriormente MATSUMOTO (14) ha visto que para baños con 8-30 % de H_2SO_4 tiene lugar a 30-50°C, en fibras de 2,5-50 μ de diámetro una coagulación instantánea, tanto en el interior como en la superficie de las fibras; una concentración mayor de 15 % de sal de Glauber contrarresta la acción del H_2SO_4 de 8-13 %, teniendo lugar en el interior una coagulación más lenta que en la superficie. El ácido sulfúrico y el sulfato sódico poseen una acción relativamente rápida sobre las capas exteriores de la fibra, pero es aquélla muy lenta sobre el núcleo de éste, de manera que se puede conseguir una buena orientación de las micelas por un estiramiento adecuado.

En nuestras experiencias hemos visto que una pequeña concentración del ácido o del sulfato que variemos en el baño de hilado, puede ser causa de modificaciones considerables en las propiedades físicas de la fibra. En la Tabla I, experiencia núm. 1, se ve que, operando con la misma viscosa, al disminuir la concentración de ácido de 130 a 105 gr/l y elevar la del sulfato de 310 a 320 gr/l, para unas fibras de aproximadamente el mismo título, resulta un aumento de dos unidades en la resistencia a la rotura en húmedo; simultáneamente con este aumento de la resistencia, aparece una disminución del estiramiento en seco y en húmedo.

En las experiencias 2 y 3 de esta misma Tabla I se opera con baños en los que, manteniendo constantes las concentraciones en sulfatos de sodio y zinc, se varía la concentración en H_2SO_4 que se hace oscilar de 90 a

T A B L A I

INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN H_2SO_4 Y Na_2SO_4 EN EL BAÑO DE HILADO SOBRE LA RESISTENCIA DE LA FIBRA

N.º	cel. %	NaOH %	Prop. mol	Grado de mad.	Visc. seg.	Temp. ° C	H_2SO_4 gr/l	Na_2SO_4 gr/l	$ZnSO_4$ gr/l	Segundo baño	PROPIEDADES FISICAS					
											Tit. den.	Resist. a la rotura en Km.		Resist. relat. %	Estiramiento %	
												— seco	— húmedo		— seco	— húmedo
1	8,2	7,1	2,31	17,3	35	45	130	310	10	A. C. 75°	2,41	23,0	12,5	54,2	19,8	27,0
							105	320	"	"	2,23	25,6	14,6	56,9	15,9	22,4
2	8,4	7,0	2,35	14,5	26	46	135,0	340-350	6,0	"	2,33	19,9	11,7	58,6	15,6	19,8
						"	128,8	"	"	2,41	19,1	10,9	57,0	17,3	23,4	
						"	124,6	"	"	2,53	19,6	10,3	52,7	16,6	20,1	
						"	119,7	"	"	1,95	20,9	11,4	54,6	14,2	21,7	
						"	115,6	"	"	2,36	22,7	12,6	55,7	15,4	20,9	
						"	112,2	"	"	2,21	22,6	13,2	58,4	13,6	19,6	
						"	110,2	"	"	1,97	23,2	14,3	57,2	15,1	20,5	
						"	104,9	"	"	1,89	19,4	12,8	65,9	17,2	24,0	
3	8,2	6,8	2,46	16,3	37	45	140,0	"	"	"	1,97	22,3	13,1	58,8	12,6	17,4
						"	130,6	"	"	2,20	23,6	15,6	65,8	15,8	21,3	
						"	122,1	"	"	2,18	25,9	16,9	65,1	14,3	18,6	
						"	111,2	"	"	2,29	26,3	15,8	59,5	16,1	19,3	
						"	91,3	"	"	2,33	24,7	14,3	58,0	14,7	21,9	

A. C. agua caliente

140 gr/l, partiendo en todos los los casos de la misma viscosa. Para un contenido de Na_2SO_4 de 340-350 gr/l y de 6 gr/l de ZnSO_4 resulta, para la viscosa de las características indicadas, que la concentración óptima de H_2SO_4 es de unos 105-115 gr/l; para ésta presenta un máximo de resistencia a la rotura de la fibra, en seco y en húmedo, así como un mínimo los estiramientos.

Hilando en el mismo baño sin regenerar, se va gastando aquél, habiéndose observado que la resistencia de la fibra va variando poco a poco a medida que disminuye la concentración del ácido en el baño, pero llega un momento en el que muestra valores resistentes muy altos, después del cual, al seguir hilando, vuelve a disminuir su resistencia (fig. 2).

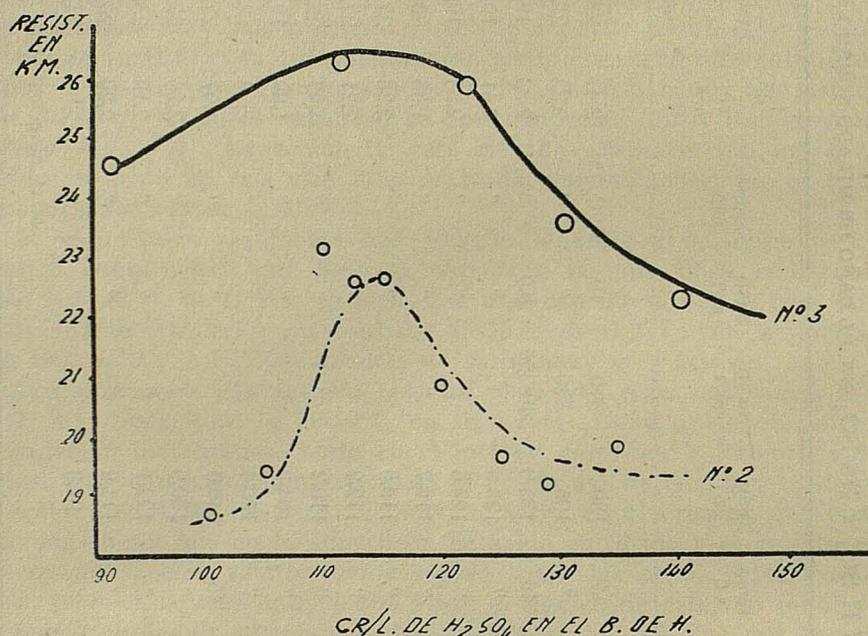


FIG. 2.^a

El valor de este máximo no corresponde a una concentración fija y determinada para un baño, sino que depende de la viscosa que se hile. Existe una composición óptima para el baño de hilado que es distinta para cada viscosa y para cada sistema de hilado.

La manera de operar es comenzar el hilado de la viscosa en un baño concentrado, que se diluye con la cantidad conveniente de agua cada vez que se hila una cierta partida de fibra. A la salida del baño de coagulación pasa la fibra por un segundo baño o baño superior, de agua caliente a 75°C en el que se ultima la descomposición del xantato. El estiramiento a que se somete la fibra en el baño de agua caliente es de 75-85 % en todos los casos.

Naturalmente que la concentración más conveniente del baño de hilado en ácidos y en sulfatos debe determinarse de una manera experimental para cada viscosa, o bien, en la fábrica conviene ajustar las características de todas las partidas de ésta (grado de maduración, composición y proporción molecular) a la composición del baño de hilado que primitivamente se encontró ser más conveniente para aquellas viscosas.

2) *Influencia del contenido en $ZnSO_4$ del baño de hilado sobre las propiedades físicas de la fibra*

Anteriormente ha sido mencionada la acción retardadora del proceso de coagulación que ejercen los sulfatos metálicos, tales como el de sodio, magnesio o zinc. Junto con el de sodio, el que más importancia ha adquirido en la práctica es el de zinc, si bien a veces se emplean estos tres juntos, por ejemplo, en el baño dado por DREAPER (15), que contiene 4-10 % de $ZnSO_4$, 18-32 % de $MgSO_4$, y, el resto Na_2SO_4 , hasta un 32 % de sulfatos; la concentración de H_2SO_4 es de 9-14 %.

MATTHAES (10) da una ordenación de los distintos sulfatos metálicos, clasificados según el mayor o menor retardo que ocasiona en la coagulación de la viscosa. Esta es:



En la acción de cationes polivalentes sobre el xantogenato sódico tiene lugar, según las condiciones operatorias, o el proceso de coagulación coloidal-químico, o la transformación química por doble descomposición (16).

El xantogenato se gelatiniza para cantidades de la sal añadida que son menores que las que corresponden a las relaciones estequiométricas Me:Na. En la clasificación anterior el Zn ocupa una posición especial, antes de los metales monovalentes, originando una fuerte contracción de la fibra y una sección muy rugosa de ésta. La acción del $ZnSO_4$ puede explicarse de dos maneras diferentes: por un lado, puede reaccionar con el H_2S que se origina en la descomposición del xantato y demás sustancias que le acompañan, con formación de ZnS, el cual queda rodeando a la fibra en forma de una delgada película que dificulta la difusión del baño de hilado hacia el interior de aquélla. Esta película de ZnS se va disolviendo poco a poco en el baño de hilado transformándose nuevamente en $ZnSO_4$ y H_2S ; actúa, por tanto, como agente de transporte para el H_2S , evitando que éste se desprenda en forma de gas en el interior de la fibra.

Por otra parte, puede suponerse que el Zn se combina con el xantato sódico, con formación de un xantato doble de sodio y zinc (17). Este intercambio de iones sodio y zinc alcanza un equilibrio que depende del grado de maduración de la viscosa y del baño de hilado que se emplea; el xantogenato de Zn es descompuesto por el ácido sulfúrico más lentamente que el de Na, por lo cual la destrucción del xantato y coagulación de la viscosa es tanto más lenta cuanto mayor es el contenido en $ZnSO_4$ del baño de hilado.

T A B L A I I

INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN $ZnSO_4$ DEL BAÑO DE HILADO SOBRE LAS PROPIEDADES TEXTILES DE LA FIBRA

N.º	VISCOSA				BAÑO DE HILADO					Segundo baño	PROPIEDADES FISICAS					
	cel. %	NaOH %	Prop. mol	Grado de Hott.	Visc. seg.	Temp. ° C	H_2SO_4 gr/l	Na_2SO_4 gr/l	$ZnSO_4$ gr/l		Tit. den.	Resist. a la rotura en Km.		Resist. relat. %	Estiramiento %	
												seco	húmedo		seco	húmedo
1	8,6	6,9	2,31	14,3	32	40	90	280	10	A. C. 75°	2,51	24,6	14,2	57,8	14,6	18,9
									25	"	2,83	23,2	12,8	55	17,5	25,4
									48	"	no pudo hilarse					
2	8,1	7,0	2,32	15,5	30,3	44	120	276	10,1	"	2,05	27,3	16,1	59,0	17,0	29,0
			2,41	13,9	32	43	100,5	335,4	45,3	"	2,21	24,1	15,0	68	16,3	21,8
3	7,3	6,4	2,71	11,9	18,3	45	131,9	336,3	32,1	"	1,81	22,6	13,1	58	14,3	19,7
						43	125	316,4	21,6	"	2,18	20,8	11,6	55,6	13,2	16,1

Es digno de mención el hecho de que la acción retardatriz de la coagulación en la fibra es mayor para mezclas de sulfatos aislados, es decir, que la acción de aquéllas es superior a la suma de las acciones que corresponden a los sulfatos aislados. Como consecuencia, se emplean en la práctica mezclas de sulfatos, de Na, Zn y Mg, especialmente de los dos primeros.

En la Tabla II damos algunas experiencias que hemos realizado y en las que puede verse la influencia que posee el sulfato de zinc contenido en el baño de hilado sobre las propiedades mecánicas de las fibras.

De las experiencias efectuadas no puede sacarse una consecuencia exacta sobre cuál es la composición más conveniente del baño de hilado, en lo que respecta a la concentración del $ZnSO_4$ que debe emplearse para una fibra determinada. En la experiencia número 1, empleando un baño que contiene 48 gr/l de $ZnSO_4$, no pudo hilarse la fibra por quedar demasiado plástica al salir del baño de hilado.

En la experiencia número 2, una concentración de 45,3 gr/l ya parece ser excesiva y resulta que la resistencia de la fibra disminuye en una cantidad bastante apreciable.

Para las fibras que han de ser hiladas con estiramientos grandes (de 80 a 100 %), la concentración más conveniente de $ZnSO_4$ es la de 30-40 gr/l, no debiendo rebajarse ésta última, pues entonces se disminuyen las propiedades resistentes de aquéllas; en algunos casos puede rebajarse hasta un 5-10 gr/l la concentración del sulfato de zinc, debiendo ensayarse en cada caso particular cuál es la concentración más conveniente para la fibra que se desea obtener y para la viscosa con que se opera.

3) Hilado de viscosas en baños que contengan $FeSO_4$.

El hierro ocupa en la clasificación de MATTHAES un lugar anterior al de Zn, pero muy próximo a él, por lo cual es de esperar que ejerza también una acción de retardo sobre la coagulación y descomposición de la fibra de xantato. Con él puede conseguirse un mayor estiramiento de la fibra durante el hilado, con mejora de sus propiedades mecánicas. En algunas experiencias previas nos encontramos con que la concentración óptima de $FeSO_4$ en el baño de hilado es de unos 5 gr/l, realizando después una serie de experiencias que damos en la Tabla III.

Por los resultados obtenidos, vemos claramente que, para aproximadamente una concentración de 6 gr/l de $FeSO_4$ en el baño de hilado, se obtienen mejores valores textiles para la fibra, si bien éstos no son muy diferentes de los obtenidos con baños exentos de dicha sal. Si se hila con mayores cantidades de sulfato ferroso, entonces la fibra resultante es peor, por lo cual no conviene rebasar la concentración antes citada.

Tiene el $FeSO_4$ el inconveniente de que la fibra fija y arrastra algo de hierro, que origina dificultades en el blanqueo y hace que éste no sea del todo perfecto; la fibra conserva un tono pardusco.

T A B L A I I I

HILADO DE LA VISCOSA CON BAÑOS DE HILADO CONTENIENDO FeSO_4

N.º	VISCOSA					BAÑO DE HILADO					Segundo baño	PROPIEDADES FÍSICAS					
	cel. %	NaOH %	Prop. mol.	Grado de Hot.	Visc. seg.	Temp. °C.	H_2SO_4 gr/l	Na_2SO_4 gr/l	ZnSO_4 gr/l	FeSO_4 gr/l		Tit. den.	Resist. a la rotura en Km.		Resist. relat.	Estiramiento %	
													— seco	— húmedo		— seco	— húmedo
1	8,9	6,7	2,43	16,5	25	45	100	230	21		A. C. 75°	1,36	24,9	13,0	52,2	19,3	27,1
2									2,5	"		2,07	23,5	13,1	55,7	16,2	19,7
3									5	"		2,05	26,4	16,0	60,5	15,1	19,2
4									7,5	"		1,85	24,1	13,7	56,9	16,3	18,1
5									10	"		2,40	21,3	13,4	63,1	15,6	19,8
6									15	"		2,33	22,6	12,6	55,6	17,2	23,4

El emplear un baño que contenga la concentración indicada de FeSO_4 permite hilar con un estiramiento mayor sin que la fibra se rompa; ello se debe a que por la presencia del hierro la fibra conserva durante más tiempo el estado plástico necesario para que el estiramiento se efectúe en buenas condiciones.

La fibra que sale del baño de hilado que contiene sulfato ferroso posee una coloración pardo-grisácea, que desaparece en el momento en que aquélla se pone en contacto con el agua caliente. Probablemente se forma un xantogenato de hierro, que es el que mantiene a la fibra en el estado plástico-elástico que ya hemos mencionado y que se destruye rápidamente en el agua caliente.

4) Hilado de viscosas con baños de alumbre (Sulfato aluminico potásico)

La viscosa se hila en un baño ácido en el que se han substituído el Na_2SO_4 y el ZnSO_4 por el $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Se utilizan concentraciones variables de ácido, comprendidas entre 130-174 gr/l, variándose también la concentración del alumbre entre 137-150 gr/l. La fibra se somete entre devanadoras D_1 y D_3 a un estiramiento de un 90 %, ya que para valores menores de éste no resultan fibras con propiedades resistentes aceptables. En todas las experiencias se sumerge la fibra en el trayecto comprendido entre las devanadoras D_1 y D_2 en un baño de agua caliente a 80-85°C. La temperatura del baño ácido se varía entre 35-55°C, efectuando tres operaciones de hilado: una a 35°; otra, calentando el baño hasta 45°; y, finalmente, una tercera volviendo a calentar éste a 55°, hilándose siempre la misma viscosa. Con la misma viscosa se hace además un hilado con baño normal, a distintas temperaturas, pudiéndose comparar así las fibras obtenidas por ambos métodos.

Las fibras recogidas en D_2 se someten siempre al mismo tratamiento posterior, que consiste en una inmersión en agua ligeramente alcalina y caliente, a 85°C, durante 15 minutos y después a un lavado con agua caliente. Los resultados obtenidos son los que damos en la Tabla IV.

Parece deducirse que la temperatura más conveniente del baño que contiene alumbre para efectuar el hilado es de unos 45°, ya que la resistencia de la fibra en seco y en húmedo disminuye a veces considerablemente al operar a temperaturas inferiores a superiores a aquélla. Un baño conteniendo cantidades muy grandes de H_2SO_4 , como las indicadas de 171-175 gr/l no es el más conveniente para el hilado, ya que nos da fibras peores que las obtenidas con baños más débiles, con 130-145 gr/l; para una concentración menor de ácido sulfúrico no se obtiene una fibra tan aceptable.

Una concentración alta de alumbre, de 155 gr/l, con poco ácido, 130,5 gr/l, da en la experiencia número 3 muy buenas propiedades físicas a la fibra a temperaturas de 35 y 55°; en cambio, en los demás casos, la temperatura más favorable para el hilado es la de 45°C.

Cundo se disminuye el contenido en alumbre y en ácido del baño hasta

T A B L A I V

N.º	VISCOSA					BAÑO DE HILADO					PROPIEDADES FÍSICAS					OBSERVACIONES		
	cel. %	NaOH %	Prop. mol.	Grado de Hott.	Visco- sidad seg.	Temp. °C.	H ₂ OS gr/l	Na ₂ SO ₄ gr/l	ZnSO ₄ gr/l	Alumbre gr/l	Estira- miento %	Tit. den.	Resistencia a la rotura en Km.		Resist. relat. %		Estiramiento %	
													seco	húmedo			seco	húmedo
1	8,3	7,3	2,50	24,7	30,1	34	147,1	—	—	137,0	90	1,79	22,3	13,6	60,4	16,6	18,5	rizada
						45	"	—	—	"	"	3,01	30,8	16,8	54,5	18,8	21,8	"
						55	"	—	—	"	"	2,47	24,9	15,1	60,6	18,1	22,7	muy rizada
						35	140,2	340	6,8	—	"	2,32	27,5	15,8	57,5	12,3	15,8	
						45	"	"	"	—	"	2,12	25,9	16,1	62,2	14,3	19,1	
2	7,5	6,9	2,32	9,1	8,5	55	"	"	"	—	"	2,41	26,3	14,2	54,0	16,2	21,3	
						35	171	—	—	148,6	90	2,43	18,0	8,7	48,3	19,3	21,9	
						45	"	—	—	"	"	2,09	18,9	9,8	51,9	14,2	17,4	
						55	"	—	—	"	35	11,6	12,2	7,3	59,8	16,4	22,3	
						40	134,0	313,9	33,1	—	68	2,14	22,9	14,5	63,3	14,7	18,4	
3	8,9	6,0	2,45	11,1	21,0	45	"	—	—	"	"	2,11	20,3	13,5	67,1	11,1	14,6	
						55	"	"	"	—	90	2,47	22,5	12,7	56,4	15,1	16,0	
						35	175,0	—	—	148,6	90	2,51	21,3	11,4	53,4	15,8	19,2	
						45	"	—	—	"	"	2,45	23,8	13,6	57,4	15,1	18,3	
						55	"	—	—	"	50	2,71	21,3	11,0	51,4	17,6	22,3	
4	8,0	7,9	2,48	14,2	29,3	45	131,0	372,0	5,7	—	90	2,81	23,0	13,7	59,6	15,2	17,1	
						55	"	"	"	—	"	2,56	23,9	13,3	55,7	16,4	19,3	
						35	130,5	—	—	155,0	90	2,21	26,4	18,2	68,9	17,1	21,0	
						45	"	—	—	"	"	2,42	22,9	13,1	57,2	17,8	22,3	
						55	"	—	—	"	"	2,08	26,5	15,0	56,9	18,5	23,1	
5	8,1	7,0	2,32	15,5	30,0	33	145,0	310,0	28,1	—	"	1,85	25,9	15,8	61,0	13,2	16,5	
						45	"	"	"	—	"	2,41	24,7	13,8	56,0	14,0	19,3	
						54	"	"	"	—	"	1,93	25,1	15,4	61,2	14,2	17,2	
						44	120,5	275,9	10,2	—	90	2,03	28,3	17,9	63,3	15,0	19,0	
						43	108,9	—	—	123,5	"	2,54	21,9	10,2	46,6	19,0	35,4	
6	8,2	6,9	2,16	21,0	13,5	"	100,4	338,4	47,6	—	"	2,1	23,9	16,5	69,0	14,5	15,9	
						45	120,5	275,9	10,8	—	"	2,81	22,2	12,7	57,4	14,1	16,8	
						43	100,4	338,4	47,6	—	"	1,99	23,5	12,3	52,3	14,5	16,7	
						"	108,9	—	—	123,5	"	2,30	23,0	12,5	54,3	18,1	22,7	
						45	120,5	275,9	10,1	—	90	2,02	20,7	11,1	53,6	15,2	17,3	
7	7,5	6,7	2,17	31,5	16,0	"	100,4	338,4	47,6	—	"	1,84	24,0	15,4	64,2	14,9	18,1	
						"	107,8	—	—	123,0	"	2,18	20,6	11,0	53,4	15,9	18,3	

123 y 100-108 gr/l, respectivamente, se disminuye también la resistencia de la fibra y se incrementa mucho su estiramiento tanto en seco como en húmedo.

5) *Hilado de viscosas con baños de alumbre y $MgSO_4$*

Reemplazamos aquí los sulfatos de sodio y zinc por una mezcla de alumbre y sulfato magnésico, o bien, por sulfato magnésico exclusivamente. Se opera de manera análoga a como se ha indicado en el Punto 4.

Analizando los valores obtenidos para las experiencias dadas en la Tabla V, vemos que las fibras obtenidas por hilado en baños en los que se ha sustituido el sulfato sódico y el sulfato de zinc por alumbre y sulfato magnésico no muestran propiedades físicas tan buenas como las hiladas en el baño normal; la resistencia a la rotura y la resistencia relativa en húmedo son inferiores en varias unidades a la de la fibra normal, mientras que el estiramiento es casi siempre mayor, lo mismo en seco que en húmedo.

En los baños conteniendo alumbre y $MgSO_4$ conviene que la concentración de ácido sea elevada, mayor que la que se emplea en un baño normal. En principio, resulta más conveniente que el baño contenga una cantidad mucho mayor de alumbre que de sulfato magnésico, si bien se dan casos en los que resultan fibras muy buenas cuando el baño contiene cantidades casi iguales en ambos.

Al substituir totalmente el alumbre por $MgSO_4$, especialmente si el baño es poco ácido, se rebaja mucho la resistencia de la fibra, sobre todo cuando la concentración de $MgSO_4$ es menor de 200 gr/l.

Un baño bastante aceptable es aquel que contiene aproximadamente 160 gr/l de H_2SO_4 y unos 270 gr/l de $MgSO_4$.

No es conveniente la substitución total de los sulfatos de sodio y zinc por alumbre y sulfato magnésico y mucho menos por sulfato magnésico sólo. Con éste resulta una fibra mejor cuando se hila a temperaturas que se hallen comprendidas alrededor de los 35°C.

6) *Hilado de viscosas en baños que contienen $(NH_4)_2SO_4$ y con un segundo baño.*

El empleo de un segundo baño, o baño superior, no como baño de hilado, sino simplemente con el fin de terminar la descomposición del xantato en la fibra, ha sido citado repetidamente en la literatura científica; los ensayos sistemáticos efectuados con un segundo baño nos han demostrado que su acción es sólo beneficiosa cuando la fibra se somete en aquél a un estiramiento más o menos grande, resultando de un efecto nulo si la fibra se deja sin estirar. LILIENTFELD (18) da, por ejemplo, un conjunto de dos baños, conteniendo el primero 25-30 % de sulfato amónico y, el segundo, formado por una solución de 45-55 Bé de H_2SO_4 .

T A B L A V
HILADO CON BAÑO DE ALUMBRE Y MgSO₄

N.º	VISCOZA					BAÑO DE HILADO						Estira- miento %	PROPIEDADES FISICAS					
	Cel. %	NaOH %	Prop. mol.	Grado de Hott.	Visc. seg.	Temp. °C.	H ₂ SO ₄ gr/l.	Na ₂ SO ₄ gr/l.	ZnSO ₄ gr/l.	Alumbre gr/l.	MgSO ₄ gr/l.		Tit. den.	Resist. a la rotura en Km.		Resist. relat. %	Estiramiento %	
														seco	húmedo		seco	húmedo
1	9,0	6,5	1,99	40,0	17,1	45	133	—	—	258	2,2	90	2,43	18,4	9,3	51,1	14,0	22,3
	"	"	2,31	22,0	11,3	"	107,3	—	—	227	6,8	"	2,65	17,0	8,3	48,8	13,9	15,3
	"	"	2,48	17,0	11,0	"	133	338,3	31,7	—	—	"	2,15	23,9	13,7	57,3	13,7	16,9
2	9,2	7,3	2,46	27,1	17,2	45	131	—	—	258	2,2	"	2,34	22,4	11,2	50,0	15,4	16,7
			2,60	16,8	16,3	"	107,3	—	—	227	6,8	"	2,46	20,8	10,3	49,5	16,9	20,1
			2,71	15,3	12,4	"	133	338,3	31,7	—	—	"	2,34	23,9	14,2	59,4	11,7	13,0
3	8,3	5,4	3,20	7,5	36	38	184,4	—	—	—	193	"	2,24	13,8	6,9	50,0	15,2	18,4
			3,40	5,5	40,7	"	133,0	—	—	258	216	"	2,22	17,9	8,5	47,5	20,3	24,2
			3,48	4,8	50,0	47	128,0	356,6	25,4	—	—	"	2,11	23,9	13,9	58,2	13,9	19,8
4	8,6	7,6	2,72	12,8	27,4	43	107,3	—	—	222	6,8	"	2,04	17,1	9,6	56,1	14,2	19,8
			2,88	11,3	27,1	49	133,0	338,3	31,7	—	—	"	1,67	22,3	12,8	57,4	13,8	18,2
			3,12	8,4	28,0	40	125,0	318,6	21,4	—	—	"	2,24	20,4	11,2	54,9	13,1	15,6
5	8,3	7,3	2,87	11,7	15,5	36	107,3	—	—	222,1	6,8	"	2,22	24,1	12,6	52,3	13,9	15,6
			2,85	"	"	49	133,0	338,6	31,7	—	—	"	1,97	24,8	14,1	56,9	12,9	16,1
6	8,4	6,5	2,66	9,5	33,2	38	195,0	—	—	270	132	"	1,88	27,5	14,9	54,1	11,7	14,8
			3,49	7,1	41,0	37	131,0	—	—	258	216	"	2,14	21,7	11,3	52,1	12,5	13,6
7	8,4	7,1	2,68	11,3	42,0	35	193,5	—	—	268	47	"	2,26	18,0	10,4	57,8	10,7	12,2
			"	"	"	38	159,0	—	—	270	270	"	2,27	22,8	12,7	55,7	13,4	15,3
			"	"	"	"	"	—	—	—	270	"	2,06	18,7	10,0	50,8	10,5	11,4
8	8,8	6,8	3,0	10,6	18,9	35	84,4	—	—	—	193	"	2,27	15,8	8,3	52,5	11,5	13,9
			"	"	"	45	"	—	—	—	"	"	2,41	14,2	7,3	51,4	10,0	12,2
			"	"	"	55	"	—	—	—	"	"	2,99	14,3	7,0	49,3	12,7	17,2
9	7,7	6,2	2,55	22,4	11,5	38	187,0	—	—	—	265	"	2,18	16,0	8,2	51,3	15,8	17,2
			2,66	15,8	11,4	"	151,9	—	—	—	259	"	2,46	18,7	8,8	47,1	16,7	19,8
			2,94	11,0	16,3	"	153,8	—	—	—	370	"	2,32	16,8	8,5	50,6	11,3	14,0
10	8,3	6,1	2,27	24,8	26,2	45	173,3	—	—	—	294	"	2,33	12,4	8,1	65,3	12,4	20,3
			2,42	15,3	24,3	36	154,9	—	—	—	254	"	2,00	16,4	8,8	53,7	15,3	18,1

Cuando en nuestras experiencias utilizamos un baño ligeramente ácido con unos 440 gr/l de sulfato amónico, sin segundo baño, es decir, hilando la fibra al aire, resulta una fibra que tiene una resistencia a la rotura en húmedo muy pequeña, debido probablemente a una coagulación insuficiente que hace que no se pueda estirar debidamente sin que se rompa (experiencia número 1 de la Tabla VI). Con baños de sulfato amónico es conveniente hilar a temperaturas de 25°C o menores, no resultando adecuada una temperatura de 40-45°C.

En la experiencia 2 pueden compararse las propiedades de las fibras obtenidas hilando en un baño normal y con distintos estiramientos una viscosa muy similar a la del número 1, con las resultantes en esta experiencia número 1, también hiladas con estiramientos diferentes.

En la experiencia número 3 se emplea un baño superior ligeramente acidulado (unos 60 gr/l) y caliente (80°C); el primer baño contiene 526 gr/l de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y su temperatura es de 12°. Comparando las fibras abtenidas con las que resultan de la misma viscosa y que se han hilado normalmente, se ve que existe una diferencia apreciable en las resistencias y en los estiramientos, los cuales son menores en el primer caso. La resistencia a la rotura en húmedo es inferior en más de 2,5 unidades a la que se obtiene por un hilado en baño ácido, con Na_2SO_4 y ZnSO_4 .

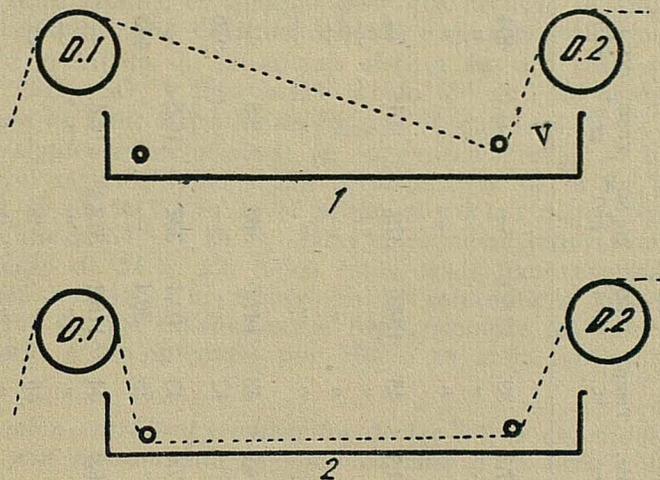


FIG. 3.ª

Añadiendo al primer baño algo de ácido sulfúrico hasta unos 30 gr/l y disminuyendo su concentración en el segundo baño hasta 45 gr/l, así como la del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 440 gr/l e hilando a 26°C se obtiene una fibra bastante buena, con una resistencia en húmedo de 11,1 Km., si bien es ésta bastante inferior a la de 19,5 Km. que corresponde a la misma fibra hilada en un baño normal.

En la experiencia número 5 de la Tabla VI, se hila la viscosa despacio,

T A B L A V I

HILADO DE VISCOSAS EN BAÑOS QUE CONTIENEN $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

N.º	VISCOSA					BAÑO DE HILADO					SEGUNDO BAÑO		PROPIEDADES FÍSICAS						
	Cel. %	NaOH %	Prop. mol.	Grado de Hott.	Visc. seg.	Temp. °C.	H ₂ SO ₄ gr/l.	Na ₂ SO ₄ gr/l.	ZnSO ₄ gr/l.	(NH ₄) ₂ SO ₄ gr/l.	H ₂ SO ₄ gr/l.	Temp. °C.	Estira- miento %	Tít. den.	Resist. a la rotura en Km.		Resist. relat.	Estiramiento %	
															— seco	— húmedo		— seco	— húmedo
1	8,7	6,6	2,86	9,5	47,3	39	18,5	—	—	404	—	—	10	1,41	23,5	8,2	34,9	34,0	41,4
						"	"	—	—	"	—	—	30	2,23	18,9	8,2	43,3	23,2	29,7
						"	"	—	—	"	—	—	50	2,56	19,9	10,1	50,8	13,8	17,5
2	7,7	6,0	2,40	11,5	51,7	45	134,6	379,	4,1	—	—	A. C. 75°	10	1,30	13,5	5,9	43,7	43,3	58,1
						"	"	"	"	—	—	"	30	1,27	16,8	8,0	47,6	22,1	35,9
						"	"	"	"	—	—	"	60	1,47	22,8	11,6	50,9	14,6	18,5
						"	"	"	"	—	—	"	90	1,87	21,1	11,4	54,0	17,6	23,6
3	9,2	6,3	2,50	9,5	24,0	43	147,0	388	2,8	—	—	A. C. 75°	90	2,14	22,1	14,7	66,5	12,1	17,1
						12	—	—	—	526	63	80°	86	2,33	21,7	12,3	56,7	9,6	11,8
4	9,3	6,6	2,9	14,5	37,0	43	103,4	332	16,6	—	—	A. C. 75°	90	1,87	30,0	19,5	65,0	23,7	29,7
						25	30,4	—	—	443	46	75°	73	1,99	19,6	11,1	56,6	9,7	11,3
5a	8,35	7,6	2,51	13,0	48,0	44	116,2	372,4	16,6	—	—	A. C. 75°	54	2,13	22,1	11,9	53,8	22,7	31,6
b						"	"	"	"	—	—	"	90	1,78	27,4	16,0	58,4	17,0	22,9
c						45	"	"	"	—	—	"	90	2,88	23,9	14,9	62,3	17,6	26,5
d						"	"	"	"	—	—	"	90	3,18	22,8	17,2	75,4	18,5	22,6
e						26	30	—	—	440	38	75°	90	1,90	19,2	10,2	53,1	14,7	16,9
f						"	"	—	—	"	"	"	54	1,91	19,5	10,4	53,3	11,4	16,5
g						"	"	—	—	"	"	"	54	1,97	20,0	10,3	51,5	13,6	18,2

substituyendo la bomba de engranajes que impulsa a la viscosa y cuya capacidad es de 120 ó 170 c.c./min. por otra menor de 50 c.c./min. De esta manera la viscosa pasa con menor velocidad por el baño de hilado y se mantiene durante más tiempo en éste.

En las experiencias 5a, b, c y d, se efectúa el hilado con un baño normal de 116,2 gr/l de H_2SO_4 , 372 gr/l de Na_2SO_4 y 16,6 gr/l de $ZnSO_4$, con un segundo baño de agua caliente a 75°. En 5a y 5b pasa la fibra por el baño de hilado según se ve en la figura 3-1, o sea, que está dentro del agua caliente sólo un corto trayecto (*v* es una varilla de vidrio por debajo de la cual se pasa la fibra). La diferencia entre estos dos casos es que en el primero es el valor del estiramiento de 54 %, mientras que en el segundo es de 90 %. Con este segundo vemos que resulta una fibra mucho más resistente y mejor que con el primero.

En 5c se hila en el baño segundo según el esquema de la figura 3-2, es decir, con un trayecto grande de la fibra sumergida en el baño de agua caliente; la fibra resultante no es tan buena como la que nos da el dispositivo de 5b.

En 5d se hila la fibra al aire, o sea, sin ser sumergida entre D_1 y D_2 en el baño de agua caliente, pero sometiéndola también a un estiramiento total de un 90 %. Aunque la fibra así obtenida muestra una resistencia en húmedo muy grande, es siempre peor que las que se obtienen por el hilado con segundo baño de agua caliente e iguales estiramientos.

Efectuado el hilado de la misma viscosa en un baño que contiene 440 gr/l de $(NH_4)_2SO_4$ y ligeramente ácido (30 gr/l de ácido sulfúrico), a 26° C. y con un baño superior de 38 gr/l de H_2SO_4 a 75° C., se consigue obtener los siguientes resultados: en la experiencia 5e se ha efectuado el paso por el segundo baño según el dispositivo de la fig. 3-1, con un estiramiento de un 90 %, en la 5f según el mismo dispositivo, pero con un estiramiento de 54 % y en 5g según el esquema indicado en 3-2 y con un estiramiento de 54 %. En todos estos casos han resultado fibras de características análogas, lo mismo en lo referente a sus propiedades resistentes que en sus estiramientos. Aquí, siempre los valores son bastante inferiores a los obtenidos por hilado en baño normal.

7) *Comparación entre las propiedades de las fibras obtenidas por hilado al aire, con estiramiento en agua caliente y en baño ácido.*

El hilado de la viscosa y su transformación en fibra es una de las operaciones que fundamentalmente influyen sobre las propiedades mecánicas de ésta, alcanzando dichas propiedades sus valores óptimos cuando la fibra de viscosa es sometida al máximo estiramiento posible, precisamente en el momento en que tiene lugar el paso del estado plástico al otro estado de mayor rigidez, y de ya cierto carácter cristalino. En el proceso normal de hilado el paso de un estado a otro no es brusco, sino que se limita a una extensión de tiempo más o menos grande; la fibra de viscosa que sale del baño de hilado arrastra consigo una cierta cantidad de éste y se vuelve completamente rígida después de un cierto tiempo,

o sea, después de un determinado recorrido entre devanadoras o rodillos de estiramiento. Este punto, o mejor aún, la posición de los límites entre los cuales la fibra debe ser sometida al máximo estiramiento posible, depende de la composición de la viscosa y de su grado de maduración, de la composición del baño de hilado y del estiramiento a que se somete la fibra, debiendo investigarse por separado la influencia de cada uno de estos factores en cada caso particular. Al variar alguno de estos componentes se modifica también la posición del punto de solidificación de la fibra.

Si se hila una viscosa excesivamente madurada o con un baño de hilado demasiado fuerte, la descomposición y coagulación del xantato tiene lugar rápidamente, ya en la primera devanadora, y antes de que se efectúe el estiramiento de la fibra entre D_1 y D_2 ; al realizar éste, la fibra se deforma algo en su estructura interna, pudiendo tener lugar un ligero aumento de la resistencia a la rotura, pero los estiramientos en seco y en húmedo adquieren valores que no son convenientes.

Si se modifican las propiedades de la viscosa o las del baño de hilado de manera que el punto de solidificación coincida con el trayecto de la fibra entre la primera y la segunda devanadora, entre las cuales tiene lugar el máximo estiramiento, se tienen las condiciones mejores para que éste coincida con el mencionado paso del estado plástico al estado sólido; de esta manera se consiguen las mejores propiedades mecánicas para la fibra.

Se consigue que sea más o menos largo el trayecto en el cual la fibra se solidifica por completo introduciendo ésta, después de salir de la devanadora D_1 , en el segundo baño con agua caliente o en un baño ácido. Hemos efectuado algunos ensayos en los cuales se introduce la fibra entre D_1 y D_2 en un baño con agua caliente a 75-80° C., o en un baño ligeramente ácido, comparando los resultados con los que se obtienen hilando la fibra al aire (Tabla VII). En los tres casos se ha mantenido la misma velocidad en todos los órganos de estiramiento y de recogida de la fibra, con una velocidad de D_3 un 90 % mayor que la de D_1 ; el estiramiento principal, de 75-80 %, tiene ya lugar entre D_1 y D_2 .

En las tres experiencias 1-2-3 se ha hilado la misma viscosa primeramente con un segundo baño de agua caliente a 75°, después al aire y, por último, con baño ligeramene acidulado por H_2SO_4 (39,8 gr/l de este ácido) y a 25° C. En las fibras que resultan del hilado al aire se observa un gran descenso en los valores de las propiedades físicas, así como un aumento de título de dicha fibra; ello es debido a que el xantogenato y demás productos no se han destruido completamente y conservan durante un tiempo excesivo el estado plástico; en este caso, muchas veces al someter la fibra a este estiramiento, se observa que hay muchas en el cable que se hila que se rompen entre las devanadoras.

El método más adecuado para hilar fibras en las que se precisa una elevada resistencia es el de un segundo baño en el cual se introduce la fibra al salir de la primera devanadora. En las modernas máquinas de hilar que se utilizan en las fábricas de fibras textiles celulósicas artificiales, en las que suele haber dos devanadoras superpuestas, debe intro-

T A B L A V I I

COMPARACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES DE LA FIBRA OBTENIDA POR HILADO AL AIRE, ESTIRAMIENTO EN AGUA CALIENTE Y EN BAÑO ÁCIDO

N.º	VISCOSA				BAÑO DE HILADO					BAÑO 2.º		Estira- miento %	OBSER- vaciones	PROPIEDADES FÍSICAS					
	Cel. %	NaOH %	Prop. mol.	Grado de Hott.	Visc. seg.	Temp. °C.	H ₂ SO ₄ gr/l	Na ₂ SO ₄ gr/l	ZnSO ₄ gr/l	H ₂ SO ₄ gr/l	Temp. °C.			Tit. den.	Resist. a la rotura en Km.		Resist. relat. %	Estiramiento %	
															seco	húmedo		seco	húmedo
1	8,7	6,7	2,72	8,3	40,1	40	120,6	363	17	—	75	90	en A. C.	2,34	24,9	14,6	58,6	12,8	14,4
							"	"	"	—	—	"	al aire	2,97	22,0	14,4	56,4	14,9	12,4
							"	"	"	39,8	25	"	—	2,38	24,0	14,2	59,2	11,7	13,7
2	8,2	7,3	2,60	10,5	32,5	40	120,6	363	17	—	75	90	en A. C.	2,30	24,5	12,4	50,6	13,2	15,3
							"	"	"	—	—	"	al aire	2,74	19,7	12,3	62,4	15,4	19,1
							"	"	"	39,8	25	"	—	2,41	22,0	12,6	57,3	18,0	19,0
3	8,3	7,1	2,65	11,3	30,1	40	120,6	363	17	—	75	90	en A. C.	2,37	25,6	14,2	55,2	13,7	16,1
							"	"	"	—	—	"	al aire	2,65	20,4	12,0	58,8	16,3	20,1
							"	"	"	39,8	25	"	—	2,46	22,3	12,6	56,5	17,1	19,8

ducirse el cable de fibra en una cubeta que contenga agua caliente y situada entre estas devanadoras y el primer trío de cilindros.

El empleo del segundo baño tiene dos inconvenientes principales que son: primero, el gasto que supone el disponer de las grandes cantidades de agua caliente que se precisan para el tratamiento de la fibra, y la cual no se puede recuperar por la gran cantidad de ácido y sulfato sódico que lleva consigo. En segundo lugar, se pierde así todo el baño de hilado que arrastra la fibra y que, de otra manera, se recoge en forma de baño de goteo o de escurrido al ser prensado el cable de fibra por los tríos de cilindros finales. Sin embargo, el intercalar este tratamiento con agua caliente es muchas veces muy conveniente cuando se desea obtener una fibra de elevada resistencia.

Cuando una fibra hila mal, o se rompe, o muestra propiedades mecánicas malas, hay que efectuar una serie de ensayos de carácter puramente empírico modificando las velocidades de los órganos de estiramiento o el procedimiento de hilado en sí, hasta conseguir que el punto de solidificación coincida en lo posible con el lugar del máximo estiramiento. Algunos de los puntos que pueden tenerse en cuenta para conseguir esto son, por ejemplo, los siguientes:

1.º Emplear para el hilado una viscosa que no esté excesivamente madurada.

2.º Hilar con una pequeña velocidad de salida de la viscosa por las toberas, de forma que la fibra presente la menor superficie de contacto posible con el baño de hilado.

3.º Emplear un baño de hilado que no sea excesivamente coagulante.

4.º No dejar que el paso del estado plástico al estado rígido tenga lugar en un lugar cualquiera del trayecto que recorre el cable de fibra entre el principio y el final del mecanismo de hilado, sino que aquél se efectúe en el momento más oportuno, lo que se consigue introduciéndolo en un baño de agua caliente o de ácido, preferentemente el primero. En este segundo baño se dispone una varilla de vidrio o de porcelana por debajo de la cual se pasa el cable de fibra para que el máximo estiramiento se efectúe entre ella y la segunda devanadora; la posición de esta varilla u órgano de frenado de la fibra puede variarse a voluntad, según convenga.

Ya hemos indicado en el punto 3 que la presencia de una pequeña cantidad de FeSO_4 en el baño de hilado actúa manteniendo durante más tiempo el estado plástico en la fibra; puede ser éste un factor que nos ayude a mantener dicho estado plástico hasta el momento que se desee.

8) *Dependencia existente entre el diámetro de los orificios de las toberas de hilado y la resistencia de la fibra.*

Lo mismo el número de orificios que tiene la tobera de hilado como su diámetro juegan un importante papel en el hilado de la fibra y en sus propiedades resistentes. Cuanto mayor es el número de orificios, tanto mayor es la diferencia de concentraciones del baño que rodea a las fibras exteriores del que impregna a las fibras interiores del haz que sale de la tobera. Las fibras que salen aproximadamente del mismo centro de la to-

bera se encuentran en presencia de un baño muy pobre en ácido, que posee una menor concentración en éste que aquél que rodea a las fibras que sale por la periferia de la tobera. Esto hace que, partiendo de un mismo cable, se obtengan fibras que poseen diferencias grandes en su título y en su resistencia. Para fibra cortada se emplean generalmente, según el título, toberas con 1.200, 2.400 ó 3.600 orificios, de un diámetro de 0,07 mm. Se han hecho algunas toberas hasta de 25.000 orificios, pero en ellas existe el grave inconveniente de que el baño de hilado no llega bien hasta el centro del cable y salen muchas fibras incompletamente coaguladas; ello se ha evitado en parte dando a las toberas una forma especial en la cual existe una parte sin orificios que sirve para la entrada del baño de hilado a la región más interna del cable.

El diámetro de los orificios de la tobera tiene una importancia fundamental en el proceso de coagulación. Para una determinada cantidad de viscosa impulsada por unidad de tiempo a través de la tobera, si los orificios que ha de atravesar son de diámetro pequeño, su velocidad de salida es grande y la fibra que resulta es muy delgada; al tener ésta un diámetro pequeño resulta una superficie total mayor, para un mismo volumen de viscosa (Tabla VIII), siendo como consecuencia más rápida la acción coagulante del baño de hilado.

T A B L A V I I I

SUPERFICIE TOTAL DE LA FIBRA A LA SALIDA DE LA TOBERA

N.º de orificios	Diámetro del orificio cm.	Cant. visc. c.c./mín.	Superf. fibra cm ² /mín.
1.200	0,07	100	5.780
2.400	"	200	11.420
3.600	"	300	17.200

Se han regulado la cantidad de viscosa impulsada por minuto y por cada tobera de hilado con el fin de obtener fibras del mismo título.

Para estudiar las propiedades mecánicas de fibras obtenidas por hilado de una misma viscosa con toberas de orificios de distinto diámetro, partimos de tres celulosas distintas (de pino), que denominaremos P-1, P-2 y P-3. La temperatura de mercerización es de 18° C. y la concentración

T A B L A I X

EL DIÁMETRO DE LOS ORIFICIOS DE LAS TOBERAS DE HILADO Y LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS FIBRAS

Celu- losa	Exper. n.º	VISCOSA					BAÑO HILADO			Diám orif. tob. hilar mm.	PROPIEDADES FÍSICAS				
		Cel. %	NaOH %	Prop. molec.	Grado Hott.	Visc. seg.	Temp. °C.	H ₂ SO ₄ gr/l.	Resist. en Km.		Resist. relat. %	Estiramiento			
									seco			húmedo	seco	húmedo	
P-1	1	8,1	6,8	2,61	15,1	25	44	141,7	0,07	20,4	12,8	62,7	12,2	16,9	
									0,05	23,0	13,7	59,5	13,4	17,2	
	2	8,0	7,1	2,47	14,4	33	"	133,9	0,07	23,0	12,8	55,6	13,6	16,3	
									0,05	23,1	12,7	55,0	12,6	16,4	
3	7,8	7,0	2,53	14,8	29	46	135,7	0,07	22,0	13,4	60,9	12,0	16,2		
								0,05	24,9	14,5	59,5	14,3	17,2		
4	8,1	6,8	2,46	15,6	36	45	138,7	0,07	20,7	13,0	62,6	12,1	16,7		
								0,05	22,8	13,3	59,6	13,4	17,5		
P-2	5	8,2	7,0	2,41	16,5	40	45	133,4	0,07	25,1	14,4	57,4	14,2	18,8	
									0,05	23,5	13,4	57,0	15,7	20,2	
	6	8,0	7,1	2,60	15,8	38	44	131,6	0,07	29,9	11,6	56,0	15,8	12,6	
									0,05	24,1	14,4	59,5	16,0	18,6	
7	8,0	7,2	2,43	14,4	45	"	146,5	0,07	20,3	12,7	62,6	12,8	16,3		
								0,05	25,3	14,7	58,0	13,2	15,6		
8	8,1	6,8	2,50	14,0	34	"	138,2	0,07	23,2	14,0	60,4	13,0	17,2		
								0,05	24,0	13,8	57,4	15,4	16,2		
P-3	9	7,9	7,0	2,40	14,9	38	45	131,8	0,07	22,6	13,4	59,5	12,0	14,4	
									0,05	24,0	13,4	55,8	12,1	16,0	
	10	8,0	7,1	2,35	17,9	43	"	140,6	0,07	23,8	14,0	59,0	15,4	18,6	
									0,05	24,4	14,1	57,7	13,0	16,8	
11	7,8	6,9	2,43	18,6	43	43	141,7	0,07	19,2	11,2	57,1	11,4	16,3		
								0,05	25,1	13,9	55,6	13,5	18,8		
12	8,3	7,1	2,38	16,2	46	45	139,0	0,07	24,1	14,5	60,0	14,4	18,8		
								0,05	25,3	24,7	58,0	14,0	17,4		

T A B L A X

Cel.	DIAM. DEL ORIFICIO 0,07 MM.				DIAM. DEL ORIFICIO 0,05 MM.			
	Resist. en Km.		Estiramiento		Resist. en Km.		Estiramiento	
	seco	húmedo	seco	húmedo	seco	húmedo	seco	húmedo
P-1	21,6	13,1	12,5	16,1	23,4	13,6	13,4	17,1
P-2	22,4	13,6	13,9	16,2	24,1	14,1	15,1	17,6
P-3	22,4	13,3	13,3	17,0	24,7	14,0	13,2	17,2
Medio	22,1	13,2	13,2	16,4	24,1	13,9	13,9	17,3

T A B L A X I

Celulosa	VISCOSIDAD				BAÑO DE HILADO				TOBERAS		PROPIEDADES FISICAS			
	Cel. %	NaOH %	Grado Hott.	Viscosidad seg.	Temp. °C.	H ₂ SO ₄ gr/l.	Na ₂ SO ₄ gr/l.	ZnSO ₄ gr/l.	N.º de orificio	Diám. del orificio	Resistencia		Estiramiento	
											seco	húmedo	seco	húmedo
Pino noruego	7,9	5,1	16,3	43	44	123	340	8	1.200	0,05	21,3	13,1	16,4	20,2
									"	0,07	22,8	12,8	17,3	19,7
									"	0,10	24,2	14,3	14,7	19,3

de la lejía de 220 gr/l de NaOH, con un contenido en hemicelulosas de 15 gr/l. El factor de prensado de la alcalicelulosa es, como siempre, 2,9-3,0; la alcalicelulosa se desmenuza durante 150 min., a 20-22° y se somete a una premaduración durante 60 h., a 20°. La composición de la alcalicelulosa es de 29,5-31,5 % de alfacelulosa y 14,8-15,2 % de NaOH. La xantogenación se efectúa con un 35 % de CS₂, durante 90 min. a 22-28° C. La composición de la viscosa es de 8 % de alfacelulosa y 7 % de NaOH.

Cada una de estas tres viscosas se hila por separado, empleando en cada caso toberas de 1.200 orificios, con diámetro de 0,05, 0,07 y 0,10 milímetros.

Con las toberas de 0,05 y 0,07 mm. de diámetro se han hilado muy bien, mientras que ello no se ha efectuado tan bien con las otras de 0,10 milímetros; con ésta se han producido muchos grumos en las fibras.

En la Tabla IX damos los resultados obtenidos en cada caso.

Para fibras de título 1,5 den. y operando siempre en las mismas condiciones en la fabricación de la viscosa, se han obtenido los siguientes resultados que damos en la Tabla X, como valores medios de todos los expresados para cada caso.

Vemos por estos valores medios, que para las fibras expresadas resulta una mejor resistencia en seco y en húmedo cuando se trabaja con toberas de 0,05 mm. de diámetro. La resistencia en seco es superior en dos unidades, y la misma en húmedo lo es en 0,7 unidades, mientras que los estiramientos también son algo mayores que en aquellos obtenidos con toberas de 0,07 mm. de diámetro.

Sin embargo, de estos resultados no puede sacarse la conclusión definitiva de que es más adecuada la tobera de orificios de un diámetro de 0,05 mm. para obtener fibras más resistentes; ello depende, entre otras cosas, de la composición de la viscosa. Por ejemplo, en otra experiencia de hilado con otras viscosas se han obtenido los mejores resultados para las propiedades mecánicas de la fibra con toberas de 0,10 mm. de diámetro, tal como puede verse en la Tabla XI.

Al hilar con toberas de más de 2.400 orificios se suele observar que las fibras de la parte exterior del cable se coagula más rápidamente que las interiores. Con ello, una parte de las fibras pueden coagularse en el momento que corresponde al estiramiento óptimo, mientras que otras no lo hacen; por lo tanto, las fibras que se obtienen con toberas de reducido número de orificios son más homogéneas en lo referente a sus propiedades mecánicas, que las resultantes de un hilado con toberas de gran número de orificios.

Además, el diámetro de los orificios posee influencia grande sobre las propiedades de la fibra hilada, debiendo verse con cada viscosa cuál es el valor más conveniente para aquél.

CONCLUSIONES

I) Influencia de los sulfatos metálicos sobre las propiedades mecánicas de las fibras

- 1.— Se han realizado una serie de ensayos de hilado de viscosas de composiciones muy análogas, en baños que contienen cantidades diferentes de Na_2SO_4 , ZnSO_4 y FeSO_4 . Se observa que una pequeña modificación de la concentración de ácido o del sulfato puede ser causa de variaciones considerables en las propiedades físicas de las fibras.

Para una viscosa de 8 % de alfacelulosa y 7 % de NaOH, de proporción molecular 2,3-2,4 y grado de Hottenroth 14-16, resulta que la concentración más adecuada de H_2SO_4 en el baño de hilado es de 105-115 gr/l.

Hilando en un baño que no se regenera, la resistencia de la fibra va aumentando poco a poco a medida que disminuye la concentración del ácido en el baño, alcanza un máximo para una determinada concentración y después vuelve a disminuir.

- 2.— Debido a la combinación del zinc con el xantato sódico para formar un xantato doble de Na y Zn, cuya descomposición por el ácido es más lenta que la del de Na, la acción del ZnSO_4 se manifiesta retardando la coagulación total de la viscosa. Para fibras que han de sufrir grandes estiramientos, la concentración más favorable de ZnSO_4 es de 30-40 gr/l.

Una acción análoga la ejerce el FeSO_4 ; con un baño que contenga unos 6 gr/l, se puede hilar con un estiramiento grande. Tiene el inconveniente el sulfato ferroso de que, al ser arrastrado por la fibra, origina ciertas dificultades en el blanqueo.

II) Hilado de viscosas en baños que contengan alumbre MgSO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

- 3.— Substituyendo los sulfatos de sodio y zinc por alumbre se llegan a obtener fibras de propiedades bastante aceptables; la temperatura más conveniente para el baño de hilado es la de 45° C. Un buen baño es el que contiene aproximadamente 150 gr/l de alumbre y 130 gr/l de H_2SO_4 .
- 4.— No conviene sustituir totalmente el alumbre por sulfato magnésico, ya que con él no se obtienen fibras de buenas propiedades mecánicas. La concentración de MgSO_4 es preferible que sea elevada (más de 250 gr/l).

La sustitución total de los sulfatos de sodio y zinc por sulfato magnésico y alumbre nos da fibras de peor calidad que las obtenidas por hilado en baño normal.

- III) Hilado al aire, en agua caliente y en baño ácido
- IV) El diámetro de los orificios de las toberas de hilado y la resistencia de la fibra
- 5.— Empleando un baño muy concentrado de sulfato amónico y ligeramente ácido, la resistencia a la rotura en húmedo es inferior en más de 3 unidades a la que resulta por hilado en baño normal.
- 6.— Efectuados una serie de hilados con estiramiento de la fibra entre las devanadoras D_1 D_2 en el aire, o sumergiéndola en agua caliente o en un baño ácido, resulta que el segundo método es el más conveniente para obtener fibras con altas propiedades resistentes.
- 7.— No es conveniente utilizar toberas de hilado con un número muy elevado de orificios, por obtenerse en ellas fibras desigualmente coaguladas; las fibras que salen aproximadamente del mismo centro de la tobera se encuentran en presencia de un baño muy pobre en ácido, mientras que las exteriores son coaguladas por un baño fuertemente ácido; ello da lugar a que se tengan diferencias grandes en el título y en la resistencia de estas fibras.

En cada caso particular debe efectuarse un ensayo de hilado con toberas de distinto diámetro de sus orificios, para ver cuál es la que nos da mejores propiedades mecánicas para la fibra.

BIBLIOGRAFIA

- 1). — D. R. P. 187.947.
- 2). — D. R. P. 287.955 de la Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A G.
- 3). — LOTTERMOSER y SCHIEL. Z. angew. Chem. 43, 80, 1930.
- 4). — Pat. inglesa 166.931.
- 5). — INOUE. J. Soc. Chem. Ind. Japan. 42, 188, 1939.
- 6). — " J. Soc. Chem. Ind. Japan. 41, 334, 1938.
- 7). — LOEBERING. Papierfabrik. 37, 9, 1939.
- 8). — " Melliands Textilber. 22, 245, 1941.
- 9). — SCHRAMEK y ZEHMISCH. Kolloid Beih. 38, 118, 1939.
- 10). — MATTAHAES. Kunstseide. 18, 334, 1938.
- 11). — LILIENFELD. Pat. inglesa. 274.521.
- 12). — MORDEN, IKEDA y KIKUTI. J. Soc. Chem. Ind. Japan. 39, 166, 1936.
- 13). — LILIENFELD. D. R. P. 643.543.
- 14). — MATSUMOTO. J. Soc. Chem. Ind. Japan. 41, 380, 1938.
- 15). — DREAPER. Pat. inglesa. 239.254.
- 16). — MIRLAS. Cellulosechemie. 16, 37, 1935.
- 17). — POZNANSKI. Przemysl Chem. 22. 463, 1938.
- 18). — LILIENFELD. D. R. P. 665.679.

Los nuevos insecticidas orgánicos de síntesis y su aplicación al tratamiento de algunas plagas de interés actual para la economía aragonesa (*)

por AGUSTIN ALFARO

Cada día se precisa más la estrecha relación entre el mundo de los insectos y el del hombre, en posición, aquél, tantas veces antagónica a las conveniencias o necesidades de éste. Los insectos le diezman al hombre las cosechas y le hacen pagar, con sus depredaciones, un tributo tanto más cuantioso cuanto más intensiva es la agricultura que practica, lo cual supone para las producciones básicas de la economía agraria española, pérdidas medias mínimas anuales, de: cuatro millones de quintales métricos de trigo, 700.000 Qm. de legumbres secas, dos millones de hectolitros de vino, 200.000 Qm. de uva de mesa, 387.000 Hl. de aceite, 1.650.000 Qm. de naranjas y limones, 210.000 Qm. de almendras, 2.537.000 quintales métricos de otras frutas, cuatro millones de Qm. de patata, y otras cifras igualmente impresionantes habría que añadir para el maíz, cebada, remolacha, alfalfa, algodón, etc. Pero además, los insectos devastan los bosques, invaden las viviendas destruyendo o depreciando los enseres y productos que el hombre posee o almacena, y los animales domésticos y el propio hombre son víctimas también de sus directos ataques y de las graves enfermedades que muchos de ellos transmiten: paludismo, fiebre tifoidea, tifus exantemático, cólera, tracoma, fiebre recurrente, peste bubónica, carbunco, etc., etc.

No es de extrañar que, ante las amplísimas posibilidades de este grupo de seres, dotados de una organización anatómica y funcional en tantos aspectos más perfecta que la de los animales que llamamos superiores; que han persistido a través de diversas edades geológicas con una fijeza de tipo admirable; que se vienen incrementando constantemente a través del tiempo, a diferencia de los otros grandes grupos de la escala animal, si se exceptúan las aves y el propio hombre, a lo que contribuye éste en amplísima medida creando condiciones particularmente favorables para ciertas clases de ellos, como son el monocultivo de las plantas y la colonización de nuevas zonas —ejemplo de ello es el vulgar escarabajo de la patata, que continuaría siendo una curiosidad entomológica, sin importancia económica alguna, si el hombre no hubiese llevado el cultivo de esa solanácea a su habitat, en las mesetas del Oeste estadounidense— no es de extrañar, decimos, que entomólogo tan destacado como HOWARD coincida con MAETERLINCK al preguntarse si los insectos no son nuestros más encarnizados enemigos, y formando un conjunto más antiguo, fuerte, disciplinado y numeroso que la raza humana, acaso esté destinado a vencerla y sobrevivirla en la tierra. Y aún va todavía más lejos HOLLARD

(*) Conferencia dada en la Academia de Ciencias Exactas, Fisicoquímicas y Naturales de Zaragoza el día 20 de febrero de 1948.

al profetizar como última imagen de la vida de nuestro globo, la de un ágil insecto sobre los restos de un líquen muerto, póstuma representación a su vez de la que fué exuberante vida vegetal en la superficie terrestre.

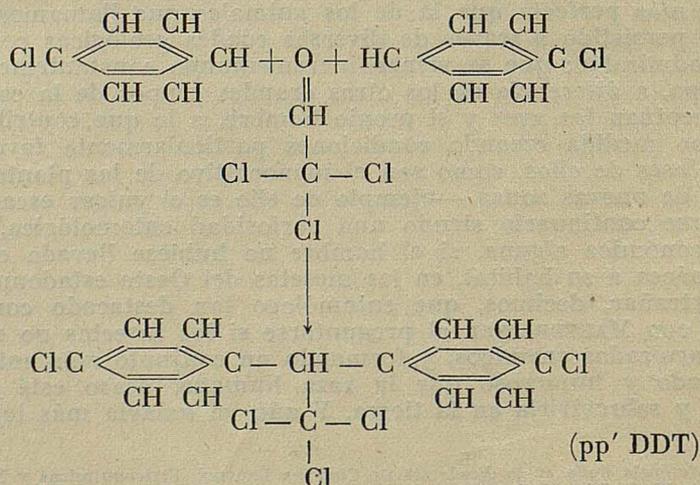
A los ataques de los insectos que le son perjudiciales, responde el hombre con procedimientos de un acentuado primitivismo a veces, si se les compara con algunas formas naturales de protección defensiva que se conocen en plantas silvestres y en otros insectos, si bien haga también tratamientos con un grado de perfección bastante elevado. Tres son, en esencia, las formas de actuar de los tóxicos que él emplea contra los insectos: la inhalación, la ingestión y el contacto. Ejemplo de la primera son la nicotina y el ácido cianhídrico, que al penetrar en forma gaseosa por las tráqueas alcanzan la hemolinfa; de la segunda, los arsenicales, que al incorporarlos a los alimentos que el insecto ingiere, llegan a envenenarlo si la cantidad de ellos supera el umbral correspondiente a su actividad; los terceros, por último, deben penetrar en el cuerpo del insecto a través de su cutícula, o por los poros que la atraviesan, portadores de pelos y cerdas sensitivas, o por los delgados tegumentos intersegmentarios.

A los insecticidas de este último grupo existentes hasta la última guerra mundial, hay que añadir dos del mayor interés, descubiertos en ese aspecto en el curso de ella, aproximadamente, y que constituyen una de las más relevantes victorias del hombre en la lucha contra los insectos perjudiciales. Son los que se conocen vulgarmente por DDT y 666.

EL DICLORO-DIFENIL-TRICLOROETANO (DDT)

Este cuerpo fué sintetizado en 1874 por O'ZEIDLER, en la Universidad de Estrasburgo, lo cual constituyó el tema de su tesis doctoral. El nuevo compuesto quedó olvidado hasta 1939, en que fué redescubierto por MULLER y sus colaboradores, de la casa Geigy de Basilea, en la búsqueda de productos con que contrarrestar la disminución de rendimientos agrícolas a causa de los insectos.

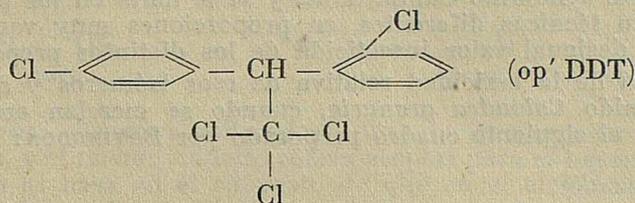
Al condensar el cloral con dos moléculas de clorobenzol, obtuvo el dicloro-difenil-tricloroetano ó 2,2-bis paraclorofenil 1,1,1, tricloroetano



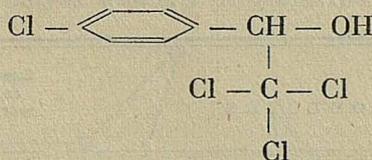
producto que, primero en el escarabajo de la patata y después en otros insectos, demostró unas muy estimables cualidades de toxicidad, especialmente por contacto.

La molécula del DDT está, pues, constituida por un grupo central derivado del etano, al sustituir tres átomos de hidrógeno por otros tantos de cloro. Lateralmente se le unen dos núcleos de monoclorobenceno en posición para.

Según el grado de pureza, se distinguen tres clases de DDT: el químicamente puro o isómero para, con un punto de fusión de unos 108°; el purificado, con 103° de punto de fusión, y el tipo técnico, en que aquél no debe bajar de 88°. Este último es el corrientemente utilizado en la preparación de productos comerciales, y está constituido por una mezcla de los isómeros *pp'*-dicloro-2,2-difenil-1,1,1-tricloroetano y *o,p'*-dicloro-2,2-difenil-1,1,1-tricloroetano



además de una cierta proporción del producto de media condensación 2-*p*-clorofenil-2-hidroxi-1,1,1-tricloroetano



El *op'* es, como insecticida, de menor valor que el *pp'*, unas quince veces menos tóxico para la mosca común en las experiencias de GERSDORFF; el último cuerpo es una impureza de escasa utilidad. En los productos comerciales el *pp'* suele entrar en la proporción del 60 al 90 %.

En su condición de insecticida de aplicación agrícola, interesa señalar en el DDT, que es insoluble en el agua, algo soluble en aceites vegetales y minerales y muy estable para la luz, temperatura y humedad.

EL HEXACLOROCICLOHEXANO (6 6 6)

La propaganda de que ha sido objeto estos años el DDT, ha relegado un poco a segundo plano a otro producto de síntesis orgánica — $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ —, conocido por la sigla de 6 6 6, que parece ser de tanta importancia como aquél.

Es un hexaclorociclohexano que fué obtenido por FARADAY en 1825 al hacer reaccionar el cloro sobre el benceno bajo la acción catalítica de los rayos solares.

En 1942 preparó LEICESTER varias muestras de él, y al estudiar sus condiciones insecticidas se encontraron muchas anomalías, cuya aclaración

ción ha requerido no pequeños esfuerzos, pues obtenidas en forma idéntica, el valor insecticida de ellas variaba hasta de 1 a 4. Por fin, BURRAGE y WEBSTER comprobaron que ello dependía de la distinta proporción en que entraban en las muestras los cuatro isómeros α , β , γ y δ , cuya existencia había sido ya establecida con anterioridad, la de los dos primeros en el siglo pasado por MEUNIER y SCHUPPHAUS, y la de los otros dos por VAN DER LINDEN en 1912.

En sensible coincidencia cronológica con los trabajos de la Imperial Chemical Industries Ltd., un químico español, el Dr. GOMEZA, preparaba también en Bilbao un producto de esta misma clase, cuyas propiedades insecticidas de orden agrícola y sanitario han sido comprobadas por Centros oficiales especializados.

En la síntesis corriente se obtiene una mezcla de los cuatro isómeros, y, de ellos, solamente el gamma, aislado en 1943, es el realmente activo, al cual SLADE denominó Gammexane, y se le halla en los productos obtenidos, según técnicas diferentes, en proporciones muy variables, lo cual justifica el desigual valor insecticida de los distintos preparados.

Una idea de la toxicidad relativa de esos isómeros y del D D T para el curculiónido *Calandra granaria*, cuando se mezclan en polvo con el trigo, la da el siguiente cuadro preparado por BOVINGDON:

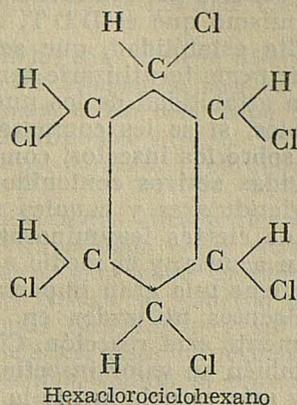
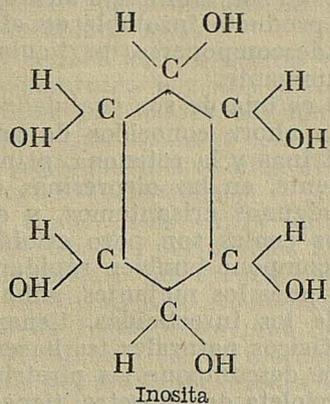
TOXICIDAD RELATIVA DEL D D T Y DE LOS ISÓMEROS DEL HEXACLO-
ROCICLOHEXANO PARA EL GORGOJO DEL TRIGO (*CALANDRA GRANARIA*)

P R O D U C T O S	Cantidades relativas en peso, para una mortalidad del 50 % en cinco días
Isómero Alfa	900
" Beta	más de 6.000
" Gamma	1
" Delta	5.500
D D T	15
Un polvo inerte de acción mecánica	6.600

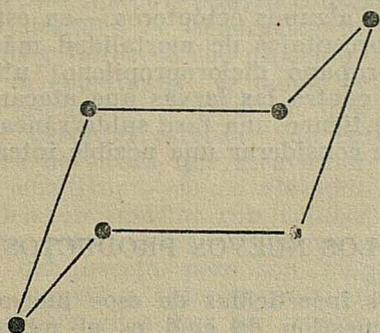
En él se ve que, tomado el isómero gamma por unidad, se precisan para lograr una eficacia insecticida análoga, 15 veces de D D T o 900 veces del isómero alfa, y que son prácticamente ineficaces los beta y delta, al aproximarse su toxicidad a la de un polvo inerte de acción puramente mecánica.

El hexaclorociclohexano guarda una estrecha analogía estructural con

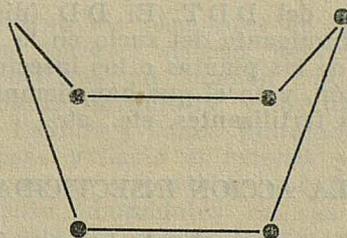
la inosita, pudiendo considerarle como un éter clorhídrico de ella, obtenido al sustituir sus seis oxhidrilos por otros tantos átomos de cloro.



Corrientemente vienen admitiéndose para la inosita ocho estereoisómeros distintos, y el mismo número cabría aceptar para el hexaclorociclohexano. Mas ello se basa en el supuesto de que en el ciclohexano los seis átomos de carbono del anillo bencénico son coplanarios, estructura ésta que no cabe admitir para él según la teoría de SACHSE-MHOR, quienes prevén las configuraciones que llaman de "silla" o "bañera", que admiten la posibilidad de un mayor número de isómeros.



"Silla"



"Bañera"

La confirmación experimental de esto fué iniciada por DICKINSON y BILICKE en los Estados Unidos al estudiar el hexacloruro de benceno con los rayos X. WEBSTER, a base de la configuración en forma de silla, prevé para él 16 isómeros, teóricamente posibles, y como actualmente sólo son conocidos cuatro, varios más podrán ser descubiertos, lo que, si se lograra, aclararía, sin duda, algunas de las anomalías que se observan a veces en el empleo del 6 6 6 como insecticida, respecto a la proporción de isómero gamma que contiene (1).

(1) En el curso de la publicación de este trabajo, llega a nuestro conocimiento la separación del isómero épsilon por KAUER, DU VALL y ALQUITS.

A la condición de insecticida de contacto añade también el Gammahexano un preciso valor como tóxico por ingestión, y los ensayos llevados en este sentido para la lucha contra la langosta, son altamente alentadores.

Lo mismo que el DDT, es el 666 un producto insoluble en el agua y de alta estabilidad, que se sublima sin descomponerse, particularidad ésta que permite utilizarle también como fumigante.

Esta estabilidad de los nuevos productos es una de sus cualidades más estimables, si se les compara con los hasta ahora conocidos de análoga acción sobre los insectos, como son las piretrinas y la rotenona, principios insecticidas activos contenidos, respectivamente, en las oleoresinas de los pelos glandulares y canales secretores de algunos crisantemos, y en las raíces de ciertas leguminosas tropicales, los cuales son poco estables en solución acuosa, y el medio alcalino los descompone también rápidamente, lo que tiene una gran importancia práctica, pues los mojantes, adherentes y emulgentes utilizados en la industria de los insecticidas, tienen frecuentemente esta reacción. Ciertos agentes físicos naturales les hacen perder también su valor insecticida: así, el aire descompone las piretrinas, y la luz y más especialmente la violeta y ultravioleta del espectro, tienen una acción oxidante sobre la rotenona.

OTROS INSECTICIDAS

El descubrimiento del DDT y del 666 en su aspecto insecticida, ha abierto amplios campos a la investigación de nuevos productos de esta clase, y hoy son ya varios más los que se encuentran en estudio experimental. El S 13 ó 4 metoxi-fenil-tricloroetano, de acción muy parecida al DDT, si bien más persistente. El $C_{10}H_7Cl_3$, designado por la sigla 1068, que, al emplearlo contra larvas de *Leptinotarsa decemlineata*, en el tratamiento de ciertos afidos corrientes y en el de algunos ortópteros —en este caso como insecticida de ingestión— dió porcentajes de mortalidad más altos que los del DDT. El DD (dicloropropano dicloropropileno) utilizado como fumigante del suelo en la lucha contra las larvas que atacan a las raíces de las plantas o los insectos que tienen una fase subterránea en su evolución, y en el que hay siempre que considerar una posible interacción con los fertilizantes, etc., etc.

LA ACCION INSECTICIDA DE LOS NUEVOS PRODUCTOS

El conocimiento de las propiedades insecticidas de esos nuevos productos de síntesis, ha planteado la cuestión de cuál es el mecanismo íntimo de su absorción por el insecto y cómo actúan después en el interior de él.

El primero de estos interrogantes ha dado el mayor relieve al estudio del tegumento de los insectos, y los trabajos de HURST, WIGGLESWORTH, BEAMENT, DENNELL, WEBB, GREEN, etc. aportan interesantes particularidades al conocimiento de la constitución y permeabilidad cuticular.

EL TEGUMENTO DE LOS INSECTOS

El tegumento de los insectos está constituido, como sabemos, por tres capas, que son, de fuera a dentro, la cutícula, hipodermis y membrana basal; la primera se diferencia a su vez en una epicutícula o epidermis y una endocutícula, cutícula propiamente dicha o dermis.

La epicutícula es una lámina blanda, de escasas micras de espesor, constituida por sustancias de naturaleza lipoidea, incorporadas a una estructura lipoproteínica. Su función fisiológica es la de una membrana impermeable al agua.

La endocutícula o dermis es una capa mucho más gruesa que la anterior, constituida por una proteína hidratada en asociación con la quitina y algunas cantidades de lípidos, aunque escasas. Es una capa dura y resistente que forma el exoesqueleto de los artrópodos y juega un importante papel en la mecánica de sus movimientos, al ofrecer porciones desigualmente endurecidas.

Al tratar estas capas cuticulares con adecuados disolventes de los lípidos, quedan permeables al agua, y se extraen unas ceras semejantes a la de abejas, que existen en espesor constante para cada especie. Estas ceras muestran una gradación de propiedades físicas en relación con sus puntos de fusión. Las más duras son las más hidrófugas y se las encuentra también en los insectos más impermeables. Esta impermeabilidad depende del grado de orientación de las moléculas, siendo la porción más profunda de la epicutícula la que la posee más acentuada, la cual es también la principal barrera para el paso del agua.

Bajo la cutícula se encuentra la hipodermis o primera capa viva, a la que afluyen las últimas terminaciones nerviosas que sirven la sensibilidad periférica del insecto, cuyos centros son los ganglios de la cadena neuroventral, que se encuentran repartidos por todo el cuerpo, lo cual hace que los insectos no tengan todos sus movimientos supeditados a la integridad del cerebro, como ocurre en los animales más superiores, sino que cada segmento viva con cierta independencia de los otros segmentos. Por ello, los insectos pueden conservar algunos movimientos durante cierto tiempo después de separarles la cabeza, aunque sean frecuentemente erráticos y faltos de coordinación.

En la epicutícula es donde se encuentran los receptores de los estímulos mecánicos y químicos que actúan sobre el sistema nervioso del insecto, desde el exterior. Son cerdas sensitivas, en relación con terminaciones nerviosas que atraviesan la cubierta de quitina, y los llamados conos sensitivos —conos elevados o de LEYDIG y conos hundidos— en comunicación interior con células nerviosas y hacia el exterior por un pequeño poro. Estos receptores se encuentran repartidos por todo el cuerpo del insecto, pero son singularmente abundantes en las patas (fig. 1) palpos y antenas, particularidad ésta del mayor interés para la lucha contra ellos con los nuevos insecticidas orgánicos de síntesis. Carentes de espesas capas de quitina, ofrecen una mayor permeabilidad a las sustancias que llegan a ponerse en contacto con ellos.

LA PERMEABILIDAD CUTICULAR

La permeabilidad cuticular de los insectos es perfectamente asimilable a la de las membranas celulares, las cuales se sabe, desde los trabajos de OVERTON, que están también constituidas por lípidos, y que solamente las sustancias solubles en ellos, son las que pueden alcanzar el plasma cuando se ponen en contacto con esa su capa más externa. Esta membrana celular y la cutícula de los insectos realizan una verdadera selección entre las sustancias con las que entran en contacto; las que se disuelven en los lípidos pasan a su través con velocidad dependiente, prin-

principalmente, de su grado de solubilidad; para las insolubles en ellos, son barreras completamente impermeables.

Del estudio de la penetración de sustancias diversas a través de la cutícula, que ha sido hecho con técnicas varias —uniéndolas a tubos en forma de osmómetros, rellenándolas de infusorios del género *Paramecium* y observando la reacción de éstos al sumergirlos en los productos que se estudian, previa permeabilización de algunas de ellas por tratamiento con álcalis o reduciendo los lípidos o proteínas a monoláminas de una sola capa de células, en las que se estudia la acción de los productos sobre estos componentes de la cutícula— se ha podido deducir el distinto comportamiento de los productos puros, emulgentes y polvos inertes, y lo que se llama “acceso provocado de una sustancia”, que alude al caso de que no siendo tóxicas aisladamente dos de éstas, la coincidencia de ambas, si produzca en cambio la intoxicación. Esto sucede así, porque una de ellas hace permeable la epicutícula para la otra, abriéndole nuevas posibilidades de actuación contra la vitalidad del insecto, que es lo mismo que ya se conocía también para las membranas celulares desde los estudios de BECHHOLD sobre los fenómenos de imbibición de sus coloides.

Los disolventes de las grasas escasamente solubles en el agua, como son el petróleo y el benzol por ejemplo, permeabilizan la epicutícula de los insectos para la propia agua y las sustancias hidrosolubles y liposolubles, favoreciéndoles el acceso hasta la endocutícula, que es ya permeable a ellas. Los emulgentes favorecen la permeabilidad cuticular por eliminación de la epicutícula, y los polvos inertes producen en ella, por frotamiento, ligera abrasión que aumenta también su permeabilidad.

Así, pues, por la acción de ciertos disolventes de las grasas o la erosión mecánica de los polvos inertes, puede permeabilizarse la epicutícula para sustancias tóxicas del sistema nervioso o inhibitoras de ciertos procesos vitales del insecto.

Mas, si hay unanimidad de pareceres al aceptar que es la liposolubilidad de ciertos elementos integrantes de los nuevos insecticidas, la que los lleva a través de la cutícula hasta la hipodermis o primera capa viva tegumentaria, no existe esta coincidencia de opiniones cuando se intenta explicar la causa íntima de la muerte del insecto, una vez que se presenta en él, el cuadro de temblores y convulsiones que caracterizan el principio de su intoxicación.

EL MODO DE SER DE LA ACCIÓN INSECTICIDA

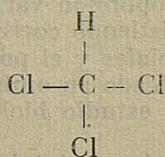
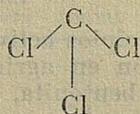
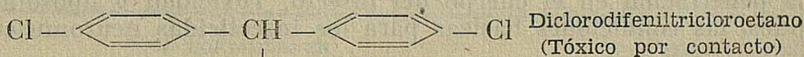
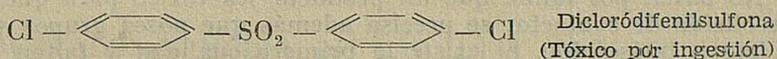
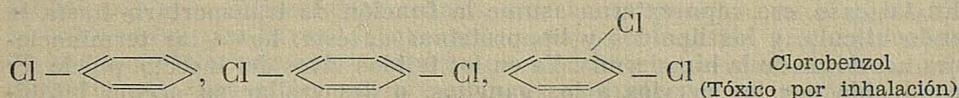
En el escarabajo de la patata —*Leptinotarsa decemlineata* Say—, en el *Anthonomus pomorum* L., en la moscarda azul —*Calliphora erythrocephala* Mg.— y en algunos otros insectos, hemos seguido la marcha de la intoxicación por el DDT —de sintomatología también análoga a la del 666— la cual se inicia por extrañas y discordantes pulsaciones en las antenas y un estado de inseguridad del insecto en la marcha y aun en reposo, como si les faltase resistencia a las patas para sostenerlo. Los que se encuentran en vuelo, pierden frecuentemente la coordinación para continuarlo y caen a tierra. A ello sucede un andar oscilante, por fallarle ya algunas de las patas, cayendo con frecuencia sobre el dorso; los voladores caen también frecuentemente de espaldas y giran en esta posición con rapidísima vibración de sus alas.

Progresando la parálisis, llega un momento en que el insecto es incapaz de andar ni de volar; echado de espaldas, mueve continuamente sus

patas, antenas y piezas bucales. Esta fase va dando lentamente paso a otra de gran inmovilidad, apenas turbada por un ligero temblor convulsivo de las patas y antenas, la cual le lleva insensiblemente a la muerte.

Esta sucesión esquemática de los reflejos por el envenenamiento, ocurre en tiempos variables según la clase de insectos, la cantidad y naturaleza del insecticida con que se han puesto en contacto, el excipiente que lo vehiculiza, la temperatura, etc., y es un hecho, al parecer hasta ahora no desmentido, el que la parálisis una vez iniciada, no se detiene, sino que conduce fatalmente a la muerte, a diferencia de las producidas por la rotenona y las piretrinas, que cuando han sido empleadas a dosis débiles, los insectos se rehacen, a veces, de nuevo. MASEE cita a este respecto un caso por él observado en East Malling sobre el *Anthonomus pomorum*, curculiónido del que precisamente vamos a ocuparnos en seguida, los adultos del cual permanecieron semiparalizados durante diez días, a causa de haber espolvoreado débilmente con derris los manzanos en que se encontraban, recuperando después su actividad motora.

Las observaciones de WIESMANN sobre el modo de ser y particularidades que ofrecen los movimientos reflejos que se producen en los insectos por tocarles simplemente uno de sus tarsos con una solución de D D T, han llevado a DOMENJOZ, LAUGER, MARTÍN y MULLER a considerar que actúa en ellos cual un tóxico nervioso, como si se difundiese por la sustancia nerviosa hasta los ganglios, y al comparar la estructura de su fórmula con las de otros insecticidas, como el clorobenzol, p-diclorobenzol, o-diclorobenzol y pp'-diclorodifenilsulfona, emiten la hipótesis de que son los grupos clorobenzólicos los que le prestan al D D T su toxicidad, y, en cambio, el residuo clorofórmico le daría la liposolubilidad, bien conocida desde antiguo para el cloroformo respecto a los lipoides nerviosos.



Cloroformo
(Narcótico por inhalación)

Otros investigadores, en cambio, estiman que debe ser el núcleo cloro-bencénico el que da a estos insecticidas la liposolubilidad, y el resto de la molécula el responsable de la acción tóxica por liberación de ácido clorhídrico en los centros vitales, hipótesis ésta que explicaría mejor que la primera la penetración del hexaclorociclohexano a través de la cutícula del insecto, ya que no existe en él residuo clorofórmico.

Los investigadores ingleses OLIVA MOONEY y SLADE emiten otra hipótesis muy sugestiva para explicar la acción tóxica del D D T y 6 6 6, que por la semejanza del síndrome que ambos producen en los insectos, deben tener una idéntica acción sobre su organismo. Ellos descartan la producción de lesiones nerviosas por el benceno, a causa de que el cuadro de intoxicaciones de éste no ha podido ser logrado con los nuevos insecticidas, ni aun en animales más superiores, que dan siempre un conjunto de trastornos convulsivos y paralíticos de cierta semejanza al de los insectos. Por el contrario, consideran que la acción tóxica del gammahexano en el organismo sea debida al bloqueo por él de un metabolito esencial para muchos tipos de células, como es la inosita, producto de constitución bien semejante al hexaclorociclohexano, asimilando así su acción a la de las sulfamidas sobre los agentes microbianos sensibles a ellas, que se realiza, según ciertos investigadores, sobre las reacciones enzimáticas de sus procesos vitales, como es la de impedir que el ácido paraminobenzoico, un factor de crecimiento, sea utilizado por ellas.

Ninguna de estas teorías ha tenido todavía una comprobación clara y precisa.

De todo lo expuesto se deduce que, para que un tóxico neuromuscular o de la respiración celular desarrolle su acción sobre los insectos cuando se pone en contacto con la superficie de ellos, se precisa que pueda atravesar la epicutícula, y la condición básica para esto es que sea liposoluble. En tal caso, esa capa externa asume la función de transportarle hasta la endocutícula, y los lipoides y lipoproteínas de ésta, hasta las terminaciones nerviosas de la hipodermis. Ya en los tejidos vivos del insecto, puede ser conducido por los nervios a los ganglios, o desarrollar su acción inhibidora sobre un metabolito esencial para la vitalidad del insecto.

No basta, por tanto, que un producto sea tóxico para que sirva como insecticida de contacto; se precisa además que posea grupos vectores que lo hagan liposoluble. Si existe la primera cualidad y faltan estos otros, sus condiciones de toxicidad no podrán ser utilizadas, al no ser posible la penetración en el cuerpo del insecto. Toxicidad y liposolubilidad son, pues, las condiciones básicas para los insecticidas neuromusculares.

ENSAYOS BIOLOGICO-AGRICOLAS

Con el D D T y el 6 6 6 como principios activos, se preparan en España productos diversos para su aplicación en agricultura, uniéndolos a materias inertes como el talco, caolín, bentonita, pirofilita, carbonato cálcico, etc.

El D D T suele intervenir en proporción variable entre el 5 y el 8 %, y el 6 6 6 entre el 10 y 15 %, no existiendo correspondencia entre el valor insecticida de los preparados comerciales y el porcentaje que de estos dos tóxicos poseen, a causa de lo ya indicado en ambos sobre isómeros activos o inactivos, que exige someterlos a estudio biológico para comprobar su verdadero valor práctico.

A tal fin, los hemos ensayado sobre patatales atacados por adultos y

larvas de *Leptinotarsa decemlineata*, crisomélido que, por su abundancia durante varios meses, permite montar experiencias sobre numerosos seres de la misma edad y condición, además de ser la lucha contra él la que consume en agricultura las mayores cantidades de tales productos.

Las suspensiones acuosas se prepararon al 1 % con las precauciones que para ello se recomiendan, y fueron pulverizadas, lo más uniformemente posible, sobre porciones de un patatal de igual superficie, idéntico marco de plantación, con la misma variedad y uniforme desarrollo vegetativo, en las que ciertos pies, de análoga situación en todas ellas, habían recibido un número conocido de larvas y adultos del citado crisomélido, elegidas las primeras entre las que finalizan su tercera edad. Seguidamente se cubren estas plantas con evolucionarios de tela metálica y diariamente se registran las bajas ocurridas en cada uno, anotándose como tales solamente el número de cadáveres encontrados, cuando no ofrecen la menor reacción motriz después del estado de parálisis parcial producido por estos insecticidas orgánicos. Con los resultados de este modo obtenidos, referidos a 100, se forma el cuadro y gráfico representativo de la eficacia del producto en las condiciones del ensayo, controlándose las bajas por mortalidad natural mediante plantas testigo. Como complemento a esta impresión contabilizada, se recoge la que, de conjunto, ofrece el grupo de plantas pulverizadas, e independientemente de ello se tratan también algunas áreas de patatar, para situar así el comportamiento del insecticida en la plenitud de sus condiciones normales de utilización.

Las observaciones se limitaron a un período de cinco días, haciéndose de tres a cinco tratamientos con cada producto, en condiciones climáticas diversas.

Prescindiendo del detalle de ellas, que nos llevaría un tiempo del que no disponemos, nos limitaremos a recoger en el cuadro adjunto la mortalidad media registrada para cada uno de los preparados, en el que éstos se representan por letras, ya que no es propósito nuestro prejuzgar nada de lo que se relacione con el aspecto comercial de su venta, máxime cuando varios de ellos están siendo objeto de reajustes de composición para hacerlos más eficaces.

MORTALIDAD MEDIA DE LARVAS Y ADULTOS
DE LEPTINOTARSA DECEMLINEATA

PRODUCTOS	% DE MORTALIDAD EN		PRODUCTOS	% DE MORTALIDAD EN	
	ADULTOS	LARVAS		ADULTOS	LARVAS
A	53	43	I	60	70
B	44	92	J	79	93
C	53	84	K	30	70
D	52	97	L	35	83
E	83	92	M	80	89
F	44	53	N	70	82
G	84	94	O	27	80
H	80	87			

En productos de esta naturaleza, computamos un tratamiento como eficaz cuando ofrece, en ese período de cinco días, mortalidades larvianas no inferiores al 80-85 % y del 70-75 % para los adultos. Estos porcentajes han sido solamente alcanzados por algunos de ellos, y ya van viendo los propios agricultores que no son igualmente eficaces todos los productos que el comercio ofrece a base de D D T y 6 6 6, aunque sí sean análogas las proporciones que de sus principios activos figuran consignadas en los envases.

El agricultor que haya de usar estos nuevos productos, y ésta es la consecuencia práctica que dirigimos a los que nos han concedido el honor de acudir a escucharnos, no deberá dejarse guiar por la fortuna de una propaganda, sino asesorarse, donde proceda, de cuáles son los que tienen una real y constante eficacia.

LA PERDIDA DE LA ÚLTIMA COSECHA DE MANZANAS Y PERAS EN LA RIBERA DEL JALÓN

Estos modernos insecticidas vienen a ampliar considerablemente las posibilidades de la lucha contra plagas diversas de nuestros cultivos, y hoy son muchos los experimentadores agrícolas que se ocupan en la comprobación de hasta dónde alcanzan realmente esas posibilidades.

Una de las plagas en que tienen precisa utilización, ha causado en 1947 importantes estragos en la producción frutera de esta provincia, y tiene por ello una importancia económica actual que justifica el dedicarle unas palabras. Se trata del *Anthonomus pomorum* (fig. 2) curculiónido causante de la llamada "enfermedad del clavo" de manzanos y perales.

La zona formada por el valle alto del Jalón y sus tributarios el Jiloca, Grió, Perejil, Manubles, Piedra, etc., constituye en el suroeste de esta provincia de Zaragoza, su más importante agrupación de manzanos y perales, que en el conjunto provincial rinden una producción media anual cuyo valor supera los sesenta millones de pesetas. (Dato de la Jefatura Agronómica provincial).

En 1947, el *Anthonomus pomorum* segó en flor buena parte de tan importante riqueza, destruyendo hasta el 80 % de la floración de los manzanos en algunos puntos de esa zona, y parte también importante de la del peral, y seguidamente, una plaga de orugas de *Cacoecia* acentuó los ya profundos estragos causados por el curculiónido, sumándolos a los enérgicos del "agusanado" por las orugas de *Cydia pomonella* y del "arañuelo", *Hyponomeuta malinellus*, y los más variables y localizados del *Hoplocampa*, del *Psylla pyri*, etc. El año anterior, de primavera húmeda, fué el parasitismo de los hongos *Fusicladium pirinum* y *Fusicladium dentriticum*, causantes de la enfermedad llamada "mota", muy corriente también, el responsable de importantes pérdidas en esas mismas producciones.

Esta sucesión de calamidades ha llenado de desaliento al fruticultor de esa zona, temiendo que se sucedan unas a otras, año tras año, y esa importante riqueza termine por desaparecer.

La forma de explotación de vega con amplia densidad de frutales, que allí se lleva con generalidad, no es, evidentemente, la más favorable para el arbolado, pues las labores, abonado y especialmente los copiosísimos

riegos que se dañan a la judía, remolacha, etc., tienen en muchos casos una manifiesta contraindicación para el frutal. Los cuidados van siempre dirigidos al cultivo que ocupa el suelo, siendo secundarios generalmente los que se prestan al vuelo.

En estas condiciones no puede, evidentemente, desenvolverse el arbolado en la plenitud de sus posibilidades. Mas, como así está, aceptemos tal asociación y veamos de llevarla del mejor modo posible, prestando también al árbol un mínimo de cuidados que, aunque parezcan algo costosos, son compensados por aumentos de producción, y al precio que hoy ésta alcanza resultan plenamente remuneradores.

Nada de pensar en arrancar los árboles como algunos agricultores ya propugnan, porque el *Anthonomus* haya destruido la floración un año y se tema pueda volver a destruirla en los sucesivos, en estos momentos en que existen ya posibilidades de luchar victoriosamente contra él.

De las varias especies que incluye el género *Anthonomus*, la *pomorum* es la que ofrece para nosotros un mayor interés, en atención a esos daños que ha producido en la pasada cosecha, repetición de los de otras anteriores, y a que tienen en ella los tratamientos con los nuevos insecticidas orgánicos, una de sus más brillantes aplicaciones. Es también, por otra parte, la única que hemos encontrado en los lotes de insectos recogidos en diversos sitios de Aragón.

ANTHONOMUS POMORUM: RESEÑA BIOLÓGICA

La invernación del *Anthonomus* tiene lugar aisladamente o en grupos de varios adultos, en cualquier lugar que les ofrezca un refugio seguro durante la estación fría.

La terminación del sueño invernal es función de la temperatura del ambiente y del agotamiento de las reservas en la larga diapausa imaginal que comprende nueve meses de ayuno casi continuo. En las postrimerías del invierno y comienzos de la primavera, es cuando se ven ya los *Anthonomus* sobre los manzanos y perales; al principio, en las horas centrales del día, y después, al avanzar la estación, por espacio de más tiempo.

Para reponerse el adulto de las pérdidas sufridas durante el invierno, arriba de picaduras con su rostro los botones florales, durante un período de diez a quince días. Las antenas vibran y giran durante el trabajo de perforación y tocan continuamente la superficie de la yema alrededor del punto elegido para hacerla. Este taladro nutricio llega a ser bastante profundo, pues el rostro desaparece totalmente en él. El insecto permanece allí, inmóvil, hasta una y a veces dos horas, consumiendo los tiernos tejidos y el líquido que fluye de la herida, rico en hidratos de carbono.

A este período alimenticio sucede el acoplamiento y seguidamente la puesta. Para hacerla, vaga la hembra de unas yemas a otras, tocándolas con las patas y antenas en un trabajo como de reconocimiento de sus condiciones. Cuando ha elegido una, todavía la recorre repetidas veces, y después hunde lateralmente en ella su rostro hasta el nivel de los ojos, consumiendo los tejidos que atraviesa. Seguidamente, da media vuelta, aplica el pigidio sobre la abertura practicada y desliza su oviscapto por ella hasta el interior del capullo, para dejar un huevo sobre la masa de anteras estaminales.

Ese vagar del insecto por las ramas y ramillas en busca de las yemas adecuadas para las perforaciones nutricias primero, y de puesta después,

es de la mayor importancia en la lucha con los nuevos insecticidas, pues es precisamente entonces cuando el adulto se pone en contacto, especialmente por sus patas, con las partículas del producto que la pulverización o espolvoreo oportunamente hecho, situó sobre los órganos del árbol en curso de brotación.

El huevo se desarrolla paralelamente al botón floral, y al erguirse los estambres por el crecimiento de la flor, queda aquél inmediatamente aplicado bajo la bóveda floral que forman los pétalos. La incubación dura unos cinco días en condiciones térmicas favorables, y puede alargarse hasta medio mes en tiempo fresco.

Nada más nacer la larva, inicia la destrucción de las anteras, pero pronto se vuelve sobre sí misma para roer el parenquima interno del pétalo que encuentra sobre ella. Este ataque a la cara interna de la corola detiene el curso de su expansión, y protegida por esa envoltura que forman los pétalos al desecarse, puede la larva continuar tranquilamente la destrucción de todos los órganos interiores de la flor, primeramente las anteras, después el estilo y finalmente los ovarios.

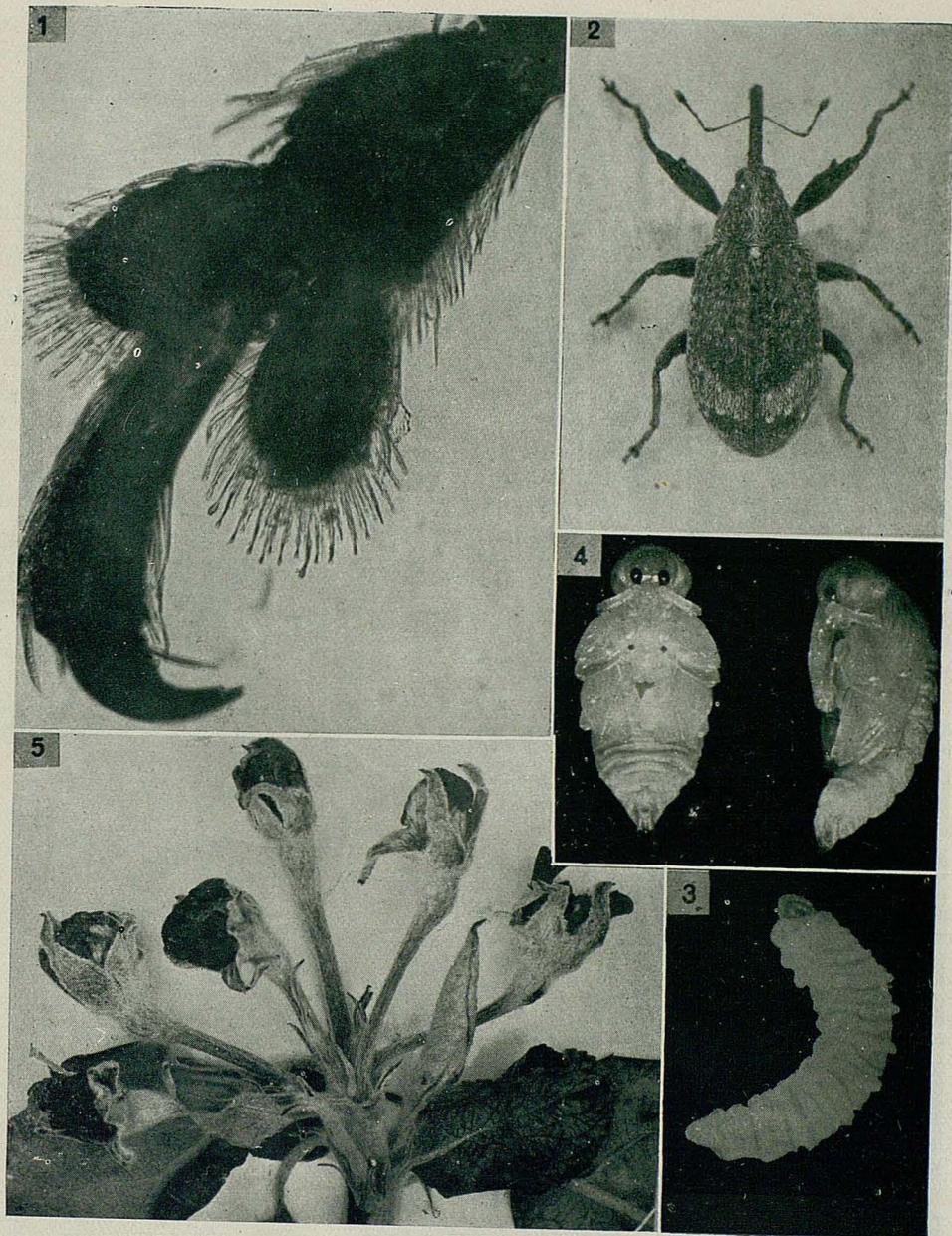
El desarrollo larvario dura una quincena de días, en los que ocurren tres mudas; a su final (fig. 3), pasa la larva a ninfa (fig. 4) en la misma flor abortada y desecada, y después de ocho a diez días en ese estado, evoluciona a adulto, el cual perfora la corola con su pico y la abandona. La salida de los adultos la tenemos aquí registrada desde mediados de abril.

Estos adultos se muestran bastante activos en los primeros días, atacando al parenquima de las hojas de los manzanos y a veces también al de los frutos, pero por la abundancia de alimento en este período, los daños son inapreciables. Seguidamente entran en diapausa estival, refugiándose bajo las hojas y hierbas secas, en los rastrojos, en las grietas del tronco, etc. Al aproximarse la primavera abandonan sus escondites para dirigirse a los frutales en curso de brotación.

De esta breve reseña del ciclo biológico, se deduce que el *Anthonomus pomorum* es solamente perjudicial en su fase larvaria, cuando roe el interior de los botones florales. Las picaduras alimenticias de los adultos en éstos, no suelen tener importancia alguna: un agujero en un pétalo y la mutilación de algún saco polínico, no son lesiones suficientes para impedir el normal desarrollo de la flor.

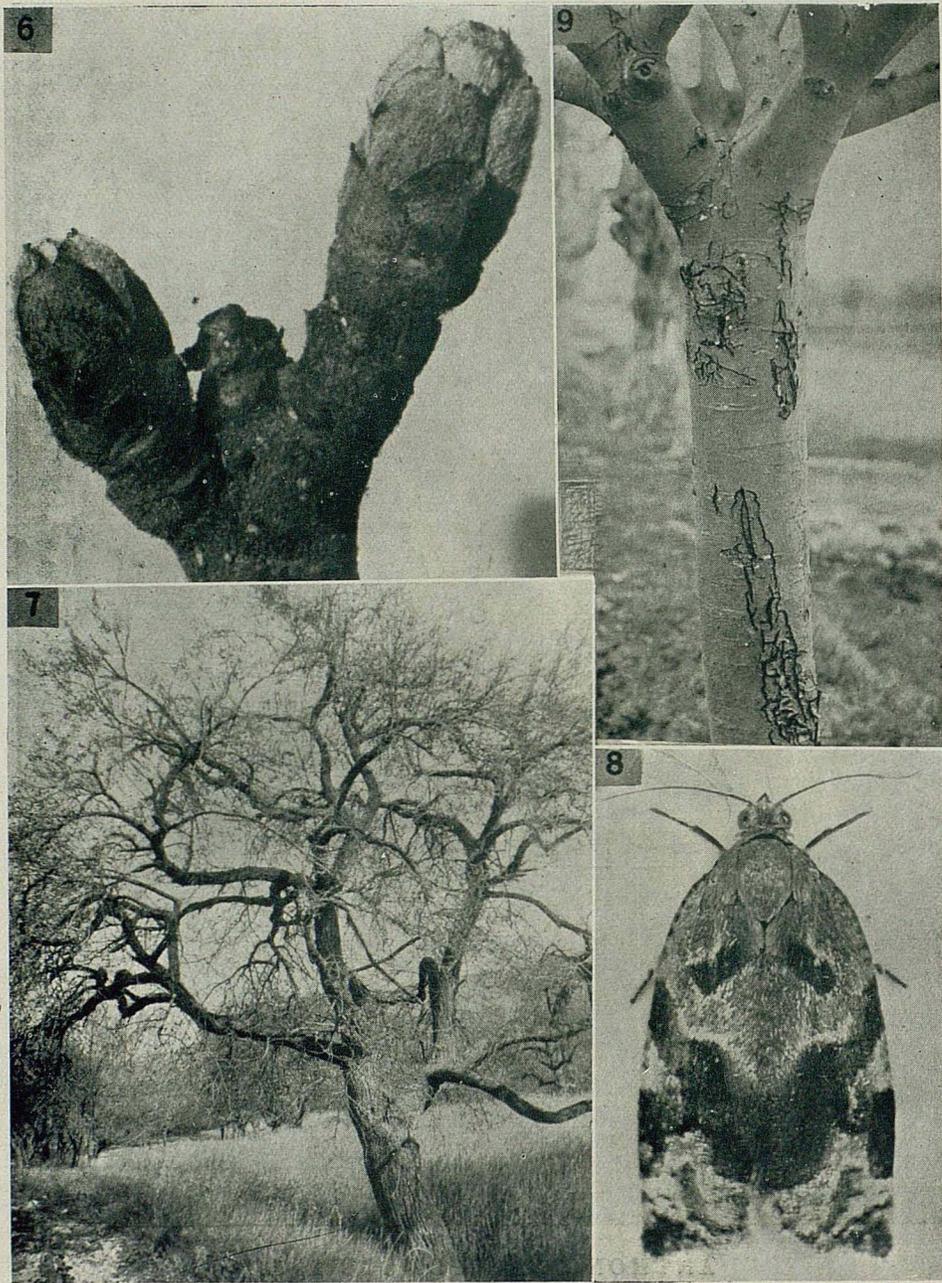
Pero los daños de las larvas sí que revisten, a veces, como ha sucedido en esta provincia en la primavera de 1947, y aun en otras ocasiones, una importancia considerable. La casi totalidad de la flor del manzano fué abortada por el *Anthonomus* en la zona antes señalada, abundando profusamente los corimbos en que no quedó flor alguna indemne (fig. 5), y ello ocurrió sobre una floración francamente abundante. La producción de peras fué también muy mermada por la misma causa.

No puede, en casos como éste, admitirse la opinión de los que consideran la acción del *Anthonomus* como equivalente a un aclareo natural de las flores. Evidentemente los árboles se cubren en primavera de un número de flores que está muy lejos de ser el de frutos que llegan a la perfección, y que si un aclareo natural no se produjese, los árboles se agotarían rápidamente y no darían más que raquíticos y desmedrados frutos. Pero esta destrucción radical de las flores, sin orden ni concierto, no puede compararse al aclareo racional que elimina algunos frutos para



ANTHONOMUS POMORUM L.

Figs. 1 a 5. — 1, Artejos distales de un tarso, mostrando el afieltrado de pelos sensitivos que los recubren por debajo, especialmente al segundo de ellos $\times 200$.—2, Adulto $\times 9$.—3, Larva $\times 6$.—4, Ninfas $\times 8.5$.—5, Corimbo de flores de manzano totalmente abortado por este curculiónido.



FIGS. 6 a 9.—6, Yemas florales de manzano en el estado en que deben iniciarse los tratamientos contra el *Anthonomus pomorum*.—7, Peral "de Roma", aparentemente defoliado por orugas de *Cacoecia* (28-V-47).—8, Un adulto de *Cacoecia* \times 5.—9, Puestas de *Cacoecia* sobre el tronco de un manzano.

evitar la sobrecarga excesiva de las ramas y que los conservados adquieran mayor desarrollo.

En los años de abundante floración y escasa densidad de *Anthonomus*, podrá aceptarse a éste como un agente regulador del exceso de cosecha, pero en modo alguno cabe admitir la generalización de ello, a los de escasa floración y abundancia de insectos. En tales años, este curculiónido es una verdadera calamidad para la producción de manzanas y, aun a veces, de la de peras.

Cuando en la floración se mantienen altas las temperaturas, la expansión de los pétalos es rápida y son pocos los días en que los botones florales están expuestos al ataque del insecto, y aunque la puesta haya podido ser realizada en un botón, si la flor se abre antes del nacimiento de la larva, ésta queda en situación muy precaria para sostenerse. Por el contrario, si la floración coincide con tiempo fresco, se retrasa la evolución de las flores y quedan más tiempo expuestas a la oviposición de las hembras, asegurándose una mayor importancia en los estragos de esta plaga, hecho que no ha pasado del todo inadvertido para nuestros agricultores, cuando atribuyen a los vientos fríos en el período de floración, la causa del aborto de los botones antes de expandir sus pétalos.

Los daños en el manzano son, en general, mayores que en el peral, a causa de la mayor precocidad de éste. La puesta de las hembras suele ocurrir cuando las flores del peral se encuentran en plena expansión de sus corolas, momento en que no son ya un medio adecuado para hacerla; cuando esta floración se retarda, los daños son más importantes.

En 1947 casi todas las variedades de manzano fueron fuertemente atacadas por ese curculiónido, pero singularmente las "Verde doncella", "Ortell" y "Morro liebre". En el peral, lo fueron las variedades "de agua" principalmente.

LA LUCHA CONTRA EL ANTHONOMUS POMORUM

De la biología del *Anthonomus pomorum*, fácilmente se deduce también el que es un insecto muy difícil de combatir. Los huevos y las larvas están siempre fuera del alcance de los insecticidas de contacto o ingestión que pudieran utilizarse para destruirlos, y aun los propios adultos son poco afectados por los tratamientos químicos que hasta ahora se conocían.

No es de extrañar, por ello, que hayan sido preconizados hasta una veintena de métodos diversos de lucha, los unos preventivos y destructivos los otros, pero son en su mayoría de un limitado alcance práctico. La recogida de los adultos mediante sacudidas en las ramas sobre lonas extendidas al pie de los árboles, los refugios artificiales y bandas pegajosas en los troncos, la recogida de las flores atacadas, las pulverizaciones con insectifugos antes de abrirse las yemas, etc., etc., son únicamente paliativos de eficacia muy relativa.

Mas, hoy día, el DDT, añade a la lucha contra este insecto unas posibilidades mucho más amplias que las de todos esos procedimientos más antiguos. Bien solo o unido al polisulfuro de calcio, ha proporcionado una eficaz protección a los manzanos y perales que con él han sido tratados, en momento oportuno.

Los trabajos de WIESMAN, BOVEY y MARTIN en Suiza, los de CHAMBERS y HEY, COLE y HEELEY, DICKER y EDMONTON y VINING en Inglaterra, los de THIEM en Alemania, entre otros extranjeros, y los efectuados en España,

en el Valle de Llobregat y en Vizcaya por las Jefaturas Agronómicas provinciales, son claramente elocuentes.

WIESMAN pulveriza pequeños manzanos en brotación o bien al principio de la puesta de huevos por las hembras de *Anthonomus*, con Gesarol y caldo sulfocálcico, ambos al 1 %, ensacándolos seguidamente. Ramas no pulverizadas son también ensacadas, y aquéllos y éstas reciben 5 parejas de *Anthonomus*. En el reconocimiento hecho a los 8 días, las ramas pulverizadas llevan los insectos muertos, en tanto que en las testigos continúan vivos. Pasada la floración se comprobaron los siguientes resultados:

	FLORES	
	ATACADAS	NORMALES
1. Con tratamiento al brotar	0	68
2. Con " al principio de la puesta de huevos	0	49
3. Testigo	56	2
4. Testigo	93	10

Estos elocuentes resultados son después confirmados por tratamientos más extensos, en los que se emplea el Gesarol al 1 %, bien solo o con la misma proporción de caldo sulfocálcico.

BOVEY y MARTIN señalan igualmente la casi total anulación de los daños de los *Anthonomus* en las flores, cuando se aplica el DDT en pulverización al reanudar los adultos invernantes su actividad, no existiendo contraindicación para unirlo al caldo bordelés y al polisulfuro de calcio. Con el primero de ellos se liberan, en opinión de FLECH y HALLER, pequeñas cantidades de ácido clorhídrico. Pero de los tratamientos así hechos sobre plantas diversas, no se tienen noticias de que se hayan señalado daños a causa de esa producción de trazas de clorhídrico por ellos apuntada.

En los ensayos de CHAMBERS y HEY, en 1944, sobre dos variedades de manzano, no se aprecia diferencia sensible entre dos y tres pulverizaciones con DDT (unos 50 gramos de producto puro para 100 litros de agua), aplicadas con espaciamientos de seis días, unido a un mojante y, además, en alguna, al arseniato de plomo y polisulfuro de calcio. La eficacia de dos tratamientos, comprobada por el conteo de 600 a 800 flores alrededor de cada árbol, se tradujo en reducir las flores atacadas, del 60'3 % al 17'2 % en una de las variedades, y del 33'4 % al 2'6 % en la otra, resultados que fueron después confirmados por nuevos ensayos de HEY en 1945.

COLE y HEELEY limitan las flores inutilizadas por el *Anthonomus*, desde el 31'4 % al 20'15 %, 4'43 % y 5'38 %, respectivamente, cuando espolvorean un producto con el 5 % de DDT y pulverizan suspensiones de éste en agua, al 0,0875 % y 0,1125 %, ambas con un mojante y, además, la última, con polisulfuro de calcio en tratamiento prefloral.

DICKER, con espolvoreos de un D D T al 5 %, reduce el ataque a las flores desde el 16'8 % al 0'7 %, y en ensayo de laboratorio obtiene el 90 % de bajas, en tanto que da solamente el 60 % un hexaclorociclohexano de análoga concentración.

Por último, EDMONTON y VINING al pulverizar D D T a la concentración del 0'1 %, con un mojante y polisulfuro de calcio, comprueban reducciones de ataque entre el 77 % y el 94 %, según la densidad de plaga.

THIEM en Alemania emplea el Gesarol en suspensión al 1 % y en espolvoreo, también con favorables resultados.

Simultáneamente que en el extranjero, se han hecho entre nosotros experiencias varias sobre el empleo de suspensiones acuosas al 1 % de productos comerciales a base de D D T (que lo llevaban al 5 %), con resultados igualmente favorables.

En Cornellá de Llobregat, el ingeniero agrónomo VEGLISON, de la Jefatura Agronómica de Barcelona, pulveriza el 15 de marzo de 1945 —fecha en que comenzaban a abrirse las yemas florales y se veían ya algunos *Anthonomus*, aunque escasos —dos filas extremas (25 manzanos) de una plantación, con un producto comercial a base de D D T que llamaremos D, y otras dos líneas contiguas (22 pies) con otro de la misma clase que llamaremos G. Los 55 manzanos restantes servirían de testigos. La pulverización se hizo con aparato de motor.

La eficacia de la pulverización fué comprobada mediante el conteo de las flores en la cuarta parte de las copas, variándose de un árbol a otro la posición de la porción elegida, para que se compensasen en los resultados la posible influencia de la orientación en la intensidad del ataque. El número total de flores se estableció por conteo de las de dos árboles, relacionando después a ellos las correspondientes a los cuartos de copas examinadas.

Los resultados obtenidos en las dos variedades "Camuesa" y "Mañana" que aparecían entremezcladas en la plantación, con cada uno de los productos D y G ensayados, se resumen en el siguiente cuadro:

PRODUCTOS	VARIETADES	% de flores atacadas en árboles	
		TRATADOS	TESTIGOS
G	Camuesa	0,03	17
	Mañana	0,24	32,8
D	Camuesa	0,40	17
	Mañana	1,00	32,8

En varios términos de Vizcaya hizo el ingeniero agrónomo don José TRUEBA, ensayos con un producto a base de D D T (5 % de éste), empleándolo en pulverización al 1 %, en uno, dos y aun tres tratamientos, en los primeros días de febrero, marzo y abril, y aunque referidos a corto número

de árboles, muestran también, sin embargo, con suficiente precisión que los hechos en abril son ya ineficaces. Uno solo en febrero dió el mismo resultado que dos o tres con el espaciamento señalado, reduciéndose la proporción de flores atacadas desde el 34 % al 1 %.

De las anteriores experiencias y de otras análogas a que podríamos referirnos, se deduce que el D D T, en pulverización, es perfectamente eficaz para librar a los manzanos —y lo mismo a los perales— de la “enfermedad del clavo”, cuando se aplica con oportunidad. El momento adecuado lo marca la aparición de los *Anthonomus* sobre esos frutales y el breve período en que permanecen alimentándose antes del acoplamiento y subsiguiente puesta. La presencia de ellos se comprobará sacudiendo los árboles sobre una sábana, ya que no hay posibilidad de precisar fecha para su aparición, por ser variable de unos años a otros con la climatología de la estación y, dentro del año, con la localidad, situación, etc.

De todos modos y, a título de orientación, sí señalaremos que a finales de febrero y principios de marzo es cuando en nuestro clima suelen abandonar los *Anthonomus* su refugio de invierno, y comienzan la puesta en la primera o segunda decena de marzo.

Como la brotación de los frutales guarda cierta relación con la salida de los *Anthonomus*, ya que ambos hechos biológicos están regulados por las mismas condiciones de clima ambiente, de no vigilar la aparición del insecto, podría servir de guía el desarrollo de las yemas florales.

Al estado durmiente en que se encuentran las yemas en el período invernal de parada vegetativa, sucede un segundo, en que ellas se hinchan y van separando sus escamas, pero sin descubrir todavía los ápices verdes de sus hojillas interiores. En un tercer estado, la yema comienza a romper y apuntan en su cúspide los vértices verdes de las hojillas (fig.6); éste es el momento de comenzar la aplicación del D D T contra el *Anthonomus*. Las yemas continúan abriéndose y las puntas de las hojas interiores se muestran ya prominentes sobre ellas, como se inicia tímidamente en la yema de la derecha de esa misma fig. 6; algunas de las escamas externas pueden comenzar a desprenderse: debe completarse la pulverización con D D T. En un quinto estado, las hojas exteriores comienzan a expansionarse, y las interiores se separan también en sus cúspides, percibiéndose en el interior de éstas las puntas de las flores aisladas que se ofrecen en forma de aglutinados conos; es el momento en que la puesta de huevos se realiza y, por tanto, puede ser ya algo tarde para la aplicación del D D T contra el *Anthonomus*.

Como esta brotación de las yemas del manzano no es simultánea para las distintas variedades, habrán de hacerse los tratamientos sobre ellas de acuerdo con el escalonamiento de su desarrollo.

Según las circunstancias se precisarán uno, dos o tres tratamientos, espaciados de seis a ocho días, y ellos deberán ser copiosos, acercando la boquilla a las yemas que se abren, para que no quede parte alguna sin mojar. A ser posible, deberán hacerse estos tratamientos con aparato pulverizador de suficiente presión.

El D D T aplicado en forma de polvo, es también eficaz contra el *Anthonomus*, pero resulta más costoso que la pulverización. Además los fueles espolvoreadores escasean en nuestro medio agrícola y funcionan más irregularmente que los pulverizadores.

En el DDT hay, pues, un poderoso medio para reducir la pululación de *Anthonomus* a límites que no tengan sensible reflejo en la producción de manzanas y peras, y resultados análogos podrán ser obtenidos con productos de la serie 666, siempre que se apliquen a concentraciones convenientes para lograr la adecuada eficacia insecticida.

El agricultor de las zonas por esta plaga afectada, deberá realizar tales tratamientos, bien sea aisladamente o en campañas colectivas, con la seguridad de que, eligiendo adecuadamente los productos comerciales a emplear y el momento de su aplicación, anulará prácticamente los estragos de ese curculiónido. Tengo la certeza de que no le faltará, para ello, en los servicios que pueden orientarle en la defensa de esta riqueza, ni los asesoramientos precisos, ni las ayudas posibles.

LAS ORUGAS DE CACOECIA

Hemos indicado anteriormente que, además del *Anthonomus*, sufrieron en la pasada primavera los manzanos y perales de amplias zonas de la vega del Jalón, el ataque de las orugas de unos microlepidópteros del género *Cacoecia*, las cuales, al arrollar la totalidad de las hojas de los perales, predominantemente en sentido transversal, los dejó aparentemente desguarnecidos de su ropaje verde en plena primavera, dando la impresión a no gran distancia de ellos, como si se encontrasen en período de parada vegetativa invernal (fig. 7). En los manzanos, al aglutinar las jóvenes hojas por hilos de seda, detuvieron transitoriamente el desarrollo de los brotes, especialmente en las partes más altas de las copas, diferencia de comportamiento respecto al peral, debida sin duda a la mayor densidad foliar de aquél y a que, por la precocidad del peral, habían alcanzado sus hojas un mayor desarrollo cuando se inició el ataque por las orugas.

Esta plaga, a diferencia de la anterior, es nueva en esta zona frutal, al menos en la densidad e importancia económica por ella alcanzada. Las orugas se encuentran entre las hojas que arrollan, y crisalidan allí, a lo largo del mes de mayo. A mediados de este mismo mes, es cuando se inicia la salida de los adultos (fig. 8), comenzando en seguida las hembras la puesta de grupos de huevos, sobre las ramas y tronco de los frutales. Esas puestas llevan los huevos en número muy variable, que a veces se aproxima al centenar, y son aplastadas, asemejándose a blancas salpicaduras de reducido relieve, sobre el fondo gris de la corteza (fig. 9). En ese estado inverna el insecto, y cada puesta dará en la primavera que se aproxima, grupos de diminutas orugas que, a lo largo de las ramas, se diseminarán por todo el árbol en busca de las nuevas hojas para arrollarlas y destruirlas. De no haber hecho eficaces tratamientos invernales contra estas puestas, deberá vigilarse cuidadosamente el nacimiento de las orugas, el cual no se distanciará mucho de la salida de la hoja, para aplicarles en seguida las oportunas pulverizaciones, que podrán ser a la vez eficaces contra el "arañuelo" en los manzanos. Las que se vienen hasta ahora recomendando como única posibilidad, aunque no suelen ser de eficacia decisiva, son las de arsenicales; el DDT y el 666 podrán ser ensayados.

Sirvan, pues, estas mis últimas palabras, de previsora advertencia, sin detenerme a más amplias consideraciones sobre esta plaga, ni respecto a otras de los frutales, ni de las que siendo corrientes en nuestras plantas

de huerta. ofrecen contra ellas los nuevos insecticidas orgánicos de síntesis, unas destacadas posibilidades de aplicación, pues el ocuparme de ellas sería abusar en demasía de la atención de ustedes, y esta disertación se ha prolongado ya más de lo que yo mismo deseara. En la lucha con el tiempo para exponer, en una brevedad prudente, todo lo que yo deseaba decir, tengo que confesarme un poco vencido por él. Lamentaría profundamente que, no obstante ser yo el vencido, hayan podido ustedes resultar, en realidad, las verdaderas víctimas. Muchas gracias a todos. Y he terminado.

AGUAS MINEROMEDICINALES DE ZARAGOZA

por FERNANDO CÁMARA NIÑO

Voy a referir mis observaciones sobre algunos manantiales de uso popular medicinal que asoman en los alrededores de Zaragoza y sobre los que todavía no ha recaído un dictamen científico. Todos pertenecen a la clase de aguas sulfatadas y afloran en sedimentos del Mioceno lacustre.

Al N. de la Capital, procedentes de los altos que se llaman de "San Gregorio", hemos visto la fuente del Berro en el término de Zaragoza y el pozo de San Miguel en Villanueva del Gállego.

Al S., en el cauce del Huerva, la fuente de La Junquera y la fuente de La Salud, ambas del término de Zaragoza; también hemos reconocido otros afloramientos y pozos menos importantes. De Fita Santa Fe sólo me ocuparé de geobotánica, ya que en su aspecto medicinal ha sido estudiada.

Como las fuentes cercanas a Zaragoza no han sido objeto de explotación, las referencias publicadas son muy escasas. MARTÍN DONAYRE ("Bosquejo físico y geológico de la provincia de Zaragoza", 1873), y GARCÍA LÓPEZ ("Hidrología médica", 1889), mencionaron el pozo de la Torre de San Miguel y La Salud, que asimismo figuran en el mapa de manantiales mineromedicinales del Instituto geológico de 1947. Creemos que estas dos referencias posteriores han sido tomadas del "Bosquejo", que contiene la relación más completa que hemos visto de fuentes minerales de la provincia y que se debe consultar siempre para estos estudios, si bien discrepamos en algunos datos, el más saliente es considerar la de San Miguel sulfatado cálcica en vez de sulfurosa fría como se ha venido transcribiendo desde aquella obra. De La Junquera y El Berro no he visto nada impreso.

Desde luego, además de la observación directa y los datos que me han proporcionado verbalmente, me han servido para este trabajo las publicaciones de esta Academia referentes a geología del valle del Ebro, los tratados usuales de Hidrología médica y otros trabajos que mencionaré en el lugar correspondiente.

También me han sido muy útiles para comparar algunos análisis de aguas de riego y de bebida del Laboratorio Municipal y del de Química técnica de esta Facultad de Ciencias.

En este lugar manifiesto mi reconocimiento en particular a D. MARIANO TOMEU, Decano de la Facultad de Ciencias, en cuyo Laboratorio realicé los análisis, y a los químicos que investigan en este centro Sres. HERRERO SÁNCHEZ, MENE, etc. por su ayuda; a D. PEDRO FERRANDO, catedrático de

Geología y a D. MARIANO MATEO y D. LUIS DE AZUA, catedráticos de Terapéutica y Dermatología de la Facultad de Medicina, a quienes he consultado puntos de su especialidad.

CONCEPTO DE AGUAS SULFATADAS. — Como todas las aguas que se emplean para riego y bebida en el centro del Valle del Ebro contienen una proporción a veces notable de sulfatos, conviene precisar que consideramos sulfatadas aquéllas en cuya composición domina el SO_4 con notable diferencia respecto al Cl y al CO_3H y mineralización superior al gramo por litro.

Desde luego todas tienen Na, Ca y Mg, pero dentro del encasillado de sulfatadas aquellas en las que predomina el Ca las llamamos sulfatado cálcicas y análogamente existen los grupos de sódicas, magnésicas y mixtas.

Los términos extremos “aguas de yeso” y “aguas amargas” se clasifican con facilidad, pero los que permiten la potabilidad son más críticos. Por otra parte las aguas de bebida y riego poseen cualitativamente como las de uso medicinal,



y de estos componentes vencen en peso en el análisis el SO_4 y el Ca respecto a aniones y cationes, de manera que químicamente son sulfatado cálcicas, y en realidad no hay una frontera bien establecida entre aguas duras y minerales. Cuanto menor es la mineralización, las aguas son más propias para los usos domésticos, y cuanto mayor resultan más impropias y de pensar en utilidad ésta es medicinal.

En segundo lugar, con un criterio escrupulosamente químico, hay algunas aguas minerales oligometálicas, p. ej., Alhama de Aragón, que se pudieran considerar como sulfatadas, ya que su composición probable da algo más de SO_4Ca que de otras sales, pero por sus efectos, propiedades, origen, etc., se separan de este grupo. Pero también hay transiciones. ya que el grupo de oligometálicas u oligoelemento químicas de SANTOS es artificial, p. ej. tenemos un agua con 1'06 de residuo y otra con 0'97, entrando la primera en las oligometálicas y no la segunda.

Vemos que cuando la mineralización es escasa existe dificultad en la delimitación de las aguas sulfatado cálcicas con aguas medicinales de otros grupos, e incluso con aguas potables. Sucede al contrario en caso de elevada mineralización.

Así las “aguas amargas” sódico magnésicas no ofrecen confusión con las potables, ya que nunca se emplean para bebida usual y lo mismo en el aspecto fisico-químico que terapéutico, constituyen una agrupación natural.

Desde luego en Hidrología médica estas aguas se deben separar de las cálcicas; no hay motivo aunque tengan el denominador común SO_4 para reunir en una misma clase aguas de efectos dispares. Más diferencia médica evidente existe entre una sulfatado sódica y una sulfatado cálcica, que entre esta última y una bicarbonatado cálcica.

La cuarta agrupación de sulfatadas, que son las mixtas, desaparecería con un criterio rigurosamente químico, pues en todas ellas en el análisis lleva el primer lugar un catión (p. ej. Fonté $\text{SO}_4\text{Na}_2 = 1'80$; $\text{SO}_4\text{Ca} = 1'41$),

pero es que valoramos los efectos sobre el organismo. En este sentido el Na y el Ca son cationes opuestos y cuando la desproporción es pequeña poseen unos efectos notablemente distintos a cuando domina notablemente uno u otro.

En la clasificación hidromineral resulta también confusión por superponer distintos criterios físico-químicos. Así ha sucedido cuando además de la proporción de aniones y cationes se ha tenido en cuenta para los grupos principales la composición y el Ph.

Con este cambio de criterio algunos hidrólogos han incluido las aguas sulfatadas en la que se llama Medicación alcalina. Desde luego la alcalinidad en las aguas de este grupo es variable, pues unas dan pH superior a 7 y otras inferior. Las sulfatado sódicas en general entre 7 y 8; las cálcicas entre 6 y 7.

Conviene recordar que las aguas clásicamente alcalinas o propiamente alcalinas, son las bicarbonatado sódicas y las bicarbonatado cálcicas, y teniendo esto en cuenta se da el caso respecto a las sulfatadas, que las purgantes sódico magnésicas son las de pH más elevado, y a pesar de ello, por sus efectos constituyen una medicación distinta de la alcalina. En cambio las sulfatado cálcicas con escasa proporción de bicarbonato, como las que ahora nos ocupan, dando un pH entre 6 y 7 resultan por su acción fisioterapéutica afines a las bicarbonatadas.

Si se sigue este criterio se nota en seguida la contradicción de que aguas químicamente alcalinas las tenemos que separar de la medicación alcalina y aguas neutras las podamos incluir en ésta.

Sucede con las aguas como con muchos grupos de los que estudiamos en Ciencias Naturales, que no se puede pretender una clasificación perfecta. Ya resulta algo artificial la clasificación aniónica, pues a lo dicho podemos añadir que en las bicarbonatado cálcicas que filtran por el mioceno lacustre hay también sulfatos e inversamente en las selenitosas, pero se complica más si al mismo tiempo se toma como norma la alcalinidad, pues entonces tenemos que cortar grupos naturales.

La contradicción aparente de que aguas neutras en las que domina el sulfato cálcico tengan efectos semejantes a aguas alcalinas en que domina el bicarbonato cálcico, desaparece si atendemos a que en la composición de ambas domina el Calcio. Teniendo en cuenta esta analogía química y al mismo tiempo terapéutica, algunos hidrólogos las reúnen con el nombre de aguas cálcicas diuréticas y separan en otro grupo las purgantes.

Otro carácter común de las aguas sulfatadas es su origen superficial. En relación con el mismo presentan las características de oscilación de temperatura y caudal y por incorporar sales solubles, la mineralización elevada.

Este hecho es de tanto valor como los anteriores. Así, aguas que surjan en terrenos de otra naturaleza, de tectónica más complicada y de origen más profundo (manantiales de grietas) aunque el análisis dé algo más de SO_4 se derivan de su origen factores físico-químicos y efectos terapéuticos que las llevan a otros grupos de la clasificación hidromineral.

En la provincia de Zaragoza existen aguas de los cuatro subgrupos de sulfatadas. En general, como el yeso abunda tanto, el mayor número de manantiales son sulfatado cálcicos. Aunque en depósitos mucho más limitados también se encuentra el sulfato sódico, que origina al disolverse sulfatado sódicas.

Las aguas sulfatadas que se conocen mejor en esta provincia, por haber recaído en ellas la Industria balnearia, son las sulfatado sódicas de Mediana y Fita Santa Fe, las sulfatado cálcicas de Quinto y las sulfatado mixtas de Fonté. Actualmente se expende el agua de Fita Santa Fe embotellada y las sales de Mediana de Aragón; las otras han dejado de explotarse.

Todas las aguas sulfatadas de Zaragoza llevan más o menos magnesio, pero en las que conocemos no domina, es decir, que no hay propiamente aguas sulfatado magnésicas sino sódicas con subdominio de magnesio. Sin embargo es muy probable que existan en el subsuelo aguas de este grupo cuando tenemos en la provincia los depósitos de Calatayud, que todos conocen, y otros de esta sal amarga.

CALDERÓN al tratar del SO_4Mg en los minerales de España dice "aparece disuelta esta sal en muchos manantiales de la gran región lacustre y oligocena". Esto lo entendemos en el sentido de que el Mg es abundante en las aguas amargas aunque tengan más Na. Por otra parte don CIPRIANO AGUILAR ("Mioceno lacustre de la comarca bilbilitana", Bol. Soc. Esp. H. Nat. 1902), insiste en que los depósitos de SO_4Mg son secos, sin vestigio de filtración.

No es que neguemos que existan aguas sulfatado magnésicas, lo que sí notamos, es, que después del sulfato cálcico en los sedimentos del mioceno lacustre, el mineral más abundante es el sulfato sódico, y por ello y ser esta sal tan soluble muy excepcionalmente vencerá el Magnesio.

Después de este preliminar daremos la descripción geológica de los terrenos por donde filtran las aguas.

RESUMEN GEOLOGICO. — La constitución geológica del Centro de esta provincia es muy sencilla. Se puede considerar a partir de la desecación del valle del Ebro como mioceno lacustre, posteriormente denudado y cubierto en parte por los arrastres del diluvio y aunque con menos intensidad continuamente por las aguas superficiales que han ido corroyendo aquellas capas antiguas, dejando aluviones en los valles.

Actualmente se encuentran los pisos del mioceno al descubierto por encima del nivel de las vegas formando grandes extensiones, excepto en algunos puntos donde persiste el diluvial; al descender están cubiertos por este mismo diluvial y en las partes más bajas, o sea las vegas, se extiende un manto de aluviones. Desde luego los terrenos más antiguos buzan por debajo, de manera que en cualquier punto de la vega del Ebro donde se practique una perforación, se encontrará el mioceno debajo del cuaternario.

Para tener una idea de conjunto se puede examinar el mapa geológico, aunque en detalle entre lo representado como mioceno hay también oligoceno, puesto en evidencia por el Dr. FERRANDO y manchas diluviales.

Para conocer la estratigrafía de Zaragoza, lo más demostrativo es examinar el cauce del Huerva aguas arriba de la población, por ejemplo en "El Rincón de Goya". En los taludes de este cauce excavado por el río se ve en la base el mioceno con margas grises blancuzcas o algo azuladas con interposición de SO_4Ca compacto, sobre él cascajos diluviales y encima las tierras del aluvial que forman el piso de la huerta (figs. 1 y 2).

Aguas abajo de este río, por ejemplo, junto a la desembocadura en el Ebro, no llega a asomar el mioceno. En el talud de este sitio vemos una



FIG. 1.^a.—El talud del cauce del Huerva en "El Tucón de Goya". De abajo arriba las margas estratificadas del mioceno, el cascajo diluvial y el piso aluvial cultivado. (Fot. A. Lorenzo)

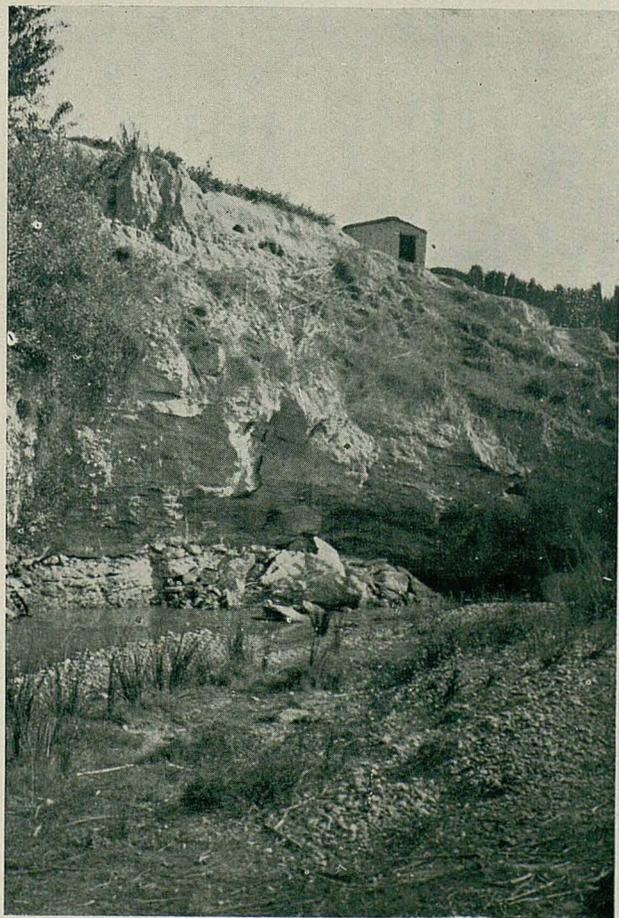


FIG. 2.^a.—Otra vista del mismo talud del Huerva poco más arriba de la anterior y mostrando los mismos terrenos que constituyen el subsuelo de Zaragoza. (Fot. A. Lorenzo).

espesa cubierta aluvial arcillo arenosa, que es el suelo de un término muy fértil que se llama "Las fuentes", sobre un cascajo diluvial de elementos gruesos y debajo los aluviones del río; o sea que sólo hay capas cuaternarias.

La fig. 3.^a representa un corte perpendicular al Huerva, pero también puede servir para todo el centro de esta provincia. De manera que en la cuenca receptora de cualquiera de las fuentes que mencionaremos se reconocen estos mismos terrenos.

En particular el aluvial es el terreno más moderno, que no solamente forma el lecho de los ríos, sino todas las tierras pardas de las vegas y otros mantos en el secano.

El diluvial o cuaternario inferior, se reconoce sin ninguna duda porque lleva cantos rodados (todas las graveras de las afueras de Zaragoza son diluviales). La proporción entre tierra suelta y cantos, así como la composición de éstos, es variable según los sitios. En general domina el cascajo silíceo, pero siempre hay mezcla de cantos calizos y hasta graníticos, que nos demuestran la magnitud del diluvio por proceder estos de enorme distancia. En algunos depósitos, la aglomeración de grava presionada tiene apariencia de conglomerado, pudiendo confundirse el poco experto, tomando estos por conglomerados miocénicos y restando espesor a la formación moderna. Este punto lo puso en claro el Dr. FERRANDO.

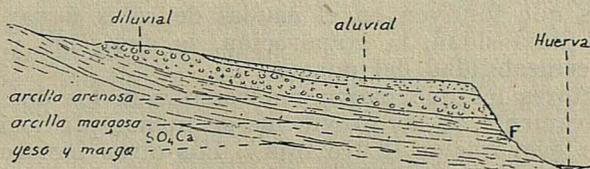


FIG. 3.^a — Corte perpendicular al Huerva en su trayecto miocénico-aluvial. Las capas inferiores corresponden al mioceno que detiene el agua infiltrada. Se ve en el barranco del río el asomo de la capa acuifera. F, fuente.

También debemos notar que algunos suelos superficiales del monte Torrero llevan cantos, procedentes de la fragmentación de capas delgadas de caliza, diferenciándose de los diluviales por no ser cantos rodados.

El mioceno está constituido de arriba abajo por calizas, arcillas, margas y sulfatos solubles. No tiene el mioceno la misma constitución en todo el valle del Ebro. Desde la Rioja hasta el Sur de Navarra dominan en la estratificación las arcillas sienas, con areniscas alternantes cubiertas por encima de capas delgadas de margas y calizas. En Aragón se incrementa el piso calizo y pierden dominio las arcillas y areniscas.

El carbonato cálcico no sólo se encuentra en fuerte proporción formando calizas y margas, sino también mezclado en las arcillas y areniscas de manera que en realidad éstas son arcosas y maciños. Todas las arcillas dan efervescencia con los ácidos, pero las de Zaragoza llevan un tanto por ciento más elevado de caliza que en otras regiones; es probable que se encuentre asociado el carbonato magnésico aunque se ha descuidado su comprobación y en general sólo atendamos al calcio.

Como hemos dicho, en los estratos de la base dominan los sulfatos. El más abundante es el $\text{SO}_4 \text{ Ca } 2 \text{ H}_2\text{O}$ en las variedades compactas denominadas "piedra de yeso" y "alabastro" y en nódulos; cristalizado es más escaso. En mezcla con éste y más todavía intercalados e infrapuestos en la estratificación, se encuentran en algunas zonas sulfato sódico y magnésico. El sulfato sódico es el más importante en el circuito que nos ocupa, no viéndose sulfato magnésico.

En general los sulfatos van disminuyendo hacia las capas superiores de la estratificación como lo comprueba la mineralización de los manantiales, según diremos luego. Añadimos que en toda esta zona Central no se conocen yacimientos de cloruros aunque sin duda están incorporados al terreno ya que aparecen en las aguas.

HIDROGEOGENIA. REGIMEN DE LAS FUENTES. — Desde luego todas las aguas que vamos tratando son freáticas procedentes de agua de lluvia, mineralizadas a su paso por las capas superficiales y las fuentes afloramientos. No hay que pensar en filtraciones de los ríos o del canal por ser éstos de nivel inferior, si acaso en alguna existe la posibilidad de mezcla con agua de riego. Tampoco creemos que ninguna vía profunda llegue al Centro de esta provincia por ser muy espesa y además continua la cubierta miocena que aísla completamente de venas posibles en los terrenos inferiores y por este motivo también sería muy difícil alumbrar aguas profundas.

Los factores que influyen en el caudal de estas aguas son como en todas partes la pluviosidad, la evaporación, la absorción y retención por el suelo y la permeabilidad del mismo.

De estos factores los que mejor conocemos son los dos primeros. Zaragoza es relativamente de las provincias de menor pluviosidad (300 mm. anuales) y gran evaporación (2.078 mm.). Los otros factores son más difíciles de precisar, pues no influye solamente la composición del suelo, sino también la topografía y la vegetación.

Descartamos por su poca importancia las tierras de cultivo aunque sean más favorables por estas causas y consideraremos la mayor superficie que son los eriales de la penillanura. Como indica este nombre, el relieve superficial es de pendiente moderada, por debajo del 30 %.

Es algo difícil aplicar las tablas de retención de agua a estos suelos por la variación en superficie y en profundidad. Tenemos por una parte depósitos diluviales a base de arena, arcilla y caliza y por otra margas con yeso. Respecto a la permeabilidad en la estratificación ocurre lo mismo.

En principio se puede tener en cuenta el porcentaje de BENTABOL para terrenos poco pendientes y medianamente permeables, pero por la proporción de arcilla y caliza y el relieve parecen más aproximados respecto a Zaragoza los que D. PEDRO FÁBREGA consideró como valores medios para los suelos españoles:

Agua evaporada	50 %
Agua escurrida	30 %
Agua absorbida	20 %

y aun tenemos que añadir que influye muy desfavorablemente lo degradada que se encuentra la vegetación forestal, aumentando la compacidad del suelo; por este motivo aun pudiera bajar del 20 % el agua infiltrada,

De todas maneras una indicación valiosa de ser suelos que retienen superficialmente poca agua nos la da la vegetación espontánea de dominio leñoso, micrófila o angustifolia a base de tomillares y la capa freática sigue la superficie ondulada de este sistema escurriendo lentamente por los asomos exteriores que son las fuentes.

Todos los hidrólogos han corroborado la observación de PARAMELLE que las aguas freáticas siguen un curso paralelo a las superficies, circulando por el lecho de los barrancos, y aquí en Zaragoza vemos lo mismo, pues los manantiales se encuentran al pie de los barrancos más acusados del macizo. También se observa que, en medio de ser toda la vegetación pobre, las plantas del fondo de los barrancos están más crecidas y creemos que en este hecho no solo influye el que dispongan de más suelo desgredado, que las vertientes y que la proyección de sombra disminuya la evaporación, sino también que está más próxima la capa acuífera.

En estos terrenos de Zaragoza, como en otros semejantes, no es que exista un paralelismo entre la topografía de la superficie exterior y la de la capa acuífera (aunque se dé en parte) sin que la erosión de las aguas escurridas ha ido corroyendo las capas superiores y los barrancos cuanto más profundos están más cerca de la capa acuífera hasta cortarla en algunos sitios.

Naturalmente, por el conjunto de condiciones los cursos freáticos son de poca cuantía. Bastante nos indica la escasez de manantiales, pero no podemos valorarla por este hecho, ya que los afloramientos sólo son una parte, sino a partir del agua infiltrada, que no creemos alcance el 20 % de los 300 mm. anuales de pluviosidad.

Es un hecho conocido el escurrimiento lentísimo de las aguas freáticas, sobre todo en las de cuenca extensa, que nos explica la conservación del caudal a pesar de las sequías. En conformidad con esta relación vemos por ej. que el pozo de San Miguel no manifiesta variación y en cambio el caudal de La Junquera disminuye después de la sequía, por ser mucho más amplia la cuenca receptora del primero.

Desde luego la velocidad de penetración del agua en las capas permeables aunque muy escasa es variable según la constitución geológica. Para dar idea de esta lentitud, GARCÍA YEPES en su obra de aguas subterráneas dice que en la cuenca subterránea del Besós las aguas tardarían en llegar 27 años, mientras que las superficies tardan 1 ó 2 días.

Esta idea no es aplicable a Zaragoza, por lo menos para la derecha del Huerva, cuyas capas permeables receptoras son espesas y netamente limitadas de las margas impermeables inferiores. No podemos creer que el agua que sale por estas fuentes proceda de lluvia caída en años anteriores al ver cómo se modifica el caudal después de periodos de lluvia o sequía.

RELACION ENTRE LA COMPOSICION DEL AGUA Y LA DEL SUELO. — Esto que a primera vista parece indudable no lo es tanto cuando se investiga. Desde luego en las aguas superficiales, como estas de Zaragoza, se tiene una idea aproximada de la composición por el conocimiento químico mineralógico de las capas que atraviesa el agua.

Como en esta estratificación se encuentran en sentido descendente caliza (CO_2Ca y en parte $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{Ca}$ por meteorización), yeso ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con mezcla de SO_4Na_2) y ClNa , podemos comprender que al agua se incorporen estas sales y que al evaporarla aparezcan en el residuo. También

sabemos que la proporción de estas sales, por lo menos consideradas aisladamente, depende de la solubilidad, así que el agua al pasar por el SO_4Na_2 , adquiere una gran mineralización por ser soluble, mientras que al filtrar entre SO_4Ca a lo sumo disolverá 2 gr. por litro.

Sin embargo existiendo varias sales se complica el resultado porque todas se ionizan y reaccionan entre sí, de manera que el análisis del agua no corresponde exactamente al del terreno.

Con todo es probable la composición del agua deducida del estudio de las capas. Sabemos por Geología que las sales que se encuentran en estos estratos son de los llamados minerales de sedimentación química, es decir, que las aguas del lago mioceno del Ebro contenían iones y que al evaporarse el disolvente se agruparon en los actuales componentes mineralógicos. Lógicamente podemos pensar que lo mismo que en aquellos tiempos después de todas las interacciones iónicas al evaporarse las aguas, quedaron constituidos como sistemas definitivos las sales que se encuentran ahora, si vuelven estas a disolverse y evaporarse vuelvan a repetirse las proporciones de SO_4Ca , SO_4Na_2 , etc.

En este razonamiento nos apoyamos para considerar que pueda aproximarse la composición deducida del estudio del terreno y que aunque en el agua no existan sales sino iones, puede en teoría darse la equivalencia en sales, comprobada en la Historia geológica. Desde luego sin pretender una correspondencia exacta entre aniones y cationes, por el margen de error en los análisis y porque tampoco conocemos a la perfección la gequímica.

Insistimos en que en teoría debe existir relación. Por ej., si al desecarse el mar mioceno, el Mg se unió al SO_4 formando SO_4Mg y no al Cl, pues no vemos Cl_2Mg mineral, creemos que en el resultado del análisis el Mg se podrá dar como sulfato y que no se debe dar como cloruro magnésico; análogamente con otros cationes.

Inversamente del análisis del agua pueden sacarse deducciones de la composición de los terrenos que atraviesa y descubrir capas que por no aflorar a la superficie no se reconocen. Pondremos ejemplos:

En las figs. 2.^a y 3.^a de mis "Observaciones geobotánicas en la provincia de Zaragoza" (Serie 2.^a, T. I de esta Revista) se representan dos fuentes que por encontrarse aproximadamente al mismo nivel, de 700 metros, las consideramos desagües de una misma capa acuífera. La estratigrafía superpuesta a este nivel es idéntica a base de CO_3Ca con mezcla de CO_3Mg . La estratificación inferior es a base de SO_4Ca con depósitos de SO_4Mg , estando ambas series separadas por un horizonte impermeable de arcillas. Las dos fuentes no son sulfatadas a diferencia de las que filtran por debajo. Lo mismo sucede en las cercanías de Zaragoza, donde existen manantiales por encima del piso sulfatado.

Respecto al descubrimiento de capas ocultas diremos que en algunas aguas del mioceno de Zaragoza (Quinto, Villanueva) se reconoce materia orgánica. Podemos sospechar, estando descartada la contaminación, que existan capas de turba o lignito en los trayectos por donde filtran las aguas. Decimos esto, porque turba y lignito se han encontrado en algunos cortes miocenos de la provincia (Villanueva, Calatayud), aunque no precisamente en una vía acuífera y desde luego si el agua es sulfatada podemos asegurar que existen capas de sulfato.

En nuestro caso por el análisis de los manantiales del circuito de Za-

ragoza, podemos trazar los cortes geológicos del subsuelo. Podemos asegurar que las capas de yeso en toda la extensión al N. de la capital son mucho más profundas que al S. (hacia el huerva) y que en las capas infrapuestas a los terrenos de arrastre no existen depósitos de sulfato sódico ni magnésico. En caso de que éstos como los de ClNa bucen por debajo será a gran profundidad.

En el reconocimiento del terreno conviene tener en cuenta que a veces los componentes están mezclados de manera que no se descubren sino por el análisis. Por ej., pueden darse capas fuertemente calizas que en apariencia sólo sean arcillo arenosas, arcillas con sulfatos, etc.

Para terminar, debemos decir que el estudio botánico también revela la composición de los terrenos.

Vemos cómo está distribuída la flora espontánea en relación con la composición del suelo.

Las especies que en conjunto se denominan gypsícolas, solamente se encuentran en los suelos yesosos (*Ononis tridentata*, *Helianthemum squamatum*, *Gypsophila hispanica*, etc), asimismo tienen floras peculiares los limos sulfatados, las margas calizas, etc.

Puesto que la composición florística indica la composición química y la alcalinidad del suelo, también podrá deducirse del estudio de la flora la composición de las aguas freáticas. Desde luego que la flora sólo nos indica las condiciones de la capa hasta donde alcanzan las raíces y no de todo el espesor por donde filtra el agua, pero como las distintas capas del terreno alcanzan a la superficie extendiéndose como mantos, encontramos agrupaciones que corresponden a la composición de los diversos sedimentos por donde filtran las aguas.

Sobre Hidrogeología merecen consultarse estos tres trabajos que se presentaron al Congreso Internacional de Hidrología, Climatología y Geología de Madrid en 1913:

FÁBREGA. — Influencia de la naturaleza del terreno en la composición de los manantiales.

HERNÁNDEZ PACHECO. — El terciario lacustre español y su hidrología.

SÁNCHEZ LOZANO. — Relación entre los manantiales mineromedicinales y la tectónica regional.

FLORA HIGROFILA. — La que mejor puede verse es la influenciada por la Fuente del Berro. En La Junquera también se puede observar en el trayecto hasta el río. En Fita se ven halóades sobre el suelo sulfatado, aunque no en contacto con las aguas, ya que éstas se extraen de un pozo. En las otras no hay flora visible.

Las aguas del Berro sustentan una pradera de Gramíneas y Ciperáceas constituída por

P hragmites communis

Juncus articulatus

Festuca fenas

Scirp us maritimus

Sc. holoschaenus

etcétera...

En el manantial berros (*Nasturtium*), *Helosciadium*, *Zygnemáceas*, etcétera. Prescindo de transcribir todas las especies herborizadas que han

pasado a incrementar el Herbario del Instituto Miguel Servet, solamente haré notar que esta Flora no tiene carácter halóade ni gypsícola, es decir, que no denuncia fuerte proporción de sulfatos solubles.

El manantial de La Junquera está en el mismo cauce del Huerva, corriendo el agua por el cascajo hasta incorporarse al río. Este arroyo desaparece en las crecidas, pero en el estiaje puede apreciarse su flora. Ya por esta circunstancia no es una flora higrófila propia, sino común a la del Huerva. Las especies que hemos visto son:

Hidrostadion	Helostadion
A { <i>Veronica beccabunga</i> <i>Berros (Nasturtium)</i> <i>Apium y Helosciadium</i>	A { <i>Juncus</i> (juncos a los que debe el nombre) <i>Scirpus</i> <i>Holcus lanatus</i>
B { <i>Potamegeton densus</i> <i>Chara fragilis</i> <i>Cloroficeas</i>	B <i>Sonchus maritimus</i>

Todas estas especies son comunes en el cauce del Huerva y proceden sin duda de la invasión de éste, notándose un factor básico y correspondiendo a aguas duras las señaladas con la letra B. Al contrario las especies vasculares que encabezan ambas columnas y van señaladas con la letra A son ampliamente acomodables y se ven lo mismo en aguas ácidas y oligometálicas.

FITA SANTA FE. — El pozo se encuentra en una depresión marginada por colinas. Desde los horizontes elevados hasta la depresión, es interesante ver cómo se sustituye la flora paralelamente al cambio del suelo, pero sólo vamos a referirnos a los limos sulfatados inferiores que rodean al afloramiento (fig. 4.^a).

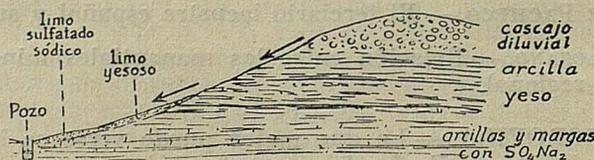


FIG. 4.^a — Corte esquemático del Monte "Fita de Santa Fe". El piso de sulfato sódico asoma en la superficie. Las flechas son para comprender cómo los arrastres modifican un suelo superficial.

La especie más característica y de mayor porte (leñosa) circunscrita a este medio es el *Atriplex halimus*; además en este suelo arcilloso con SO_4Ca prosperan

Lygeum spartium
Stipa juncea
Salsola vermiculata

Dactylis hispanica
Allium roseum
Euphorbia exigua, etc.

Prescindo de dar la lista de especies anotadas y que la mayor parte se encuentran en el Herbario del Instituto. Las Quenopodiáceas (*Salsola* y *Atriplex*) y las gramíneas de la primera columna, son características de estepa sulfatada; las de la segunda columna acomodables.

El suelo es seco, pero me ha parecido conveniente esta anotación para que se vea que en la proximidad del sulfato sódico la flora es más característica que en las aguas sulfatado cálcicas.

En resumen la flora higrófila espontánea influenciada por las aguas sulfatado cálcicas que hemos observado, no difiere de la que se encuentra en los márgenes de las aguas empleadas para riego y bebida, y en cambio la influenciada por aguas sódico magnésicas es distinta. Por esta observación vemos también que entre la composición de las aguas potables y las que consideramos como sulfatado cálcicas existen analogías mucho mayores que entre aquéllas y las salinas. Vista la flora espontánea, en principio para el riego, las cálcicas no parecen inconvenientes; las sódico magnésicas son incompatibles.

ANÁLISIS. — Hemos determinado sistemáticamente residuo seco, durezas y Ph, algunos ensayos cualitativos y gravimetría de cloruros. (Los sulfatos por hidrotimetría).

Las hidrotimetrías dan idea de la composición, sin perder de vista que, como dice el Dr. CASARES en su "Tratado de Análisis", con los métodos aproximados no se puede pretender exactitud. He seguido la técnica de BOUTRON tal como la expone el P. VITORIA en sus "Prácticas", usando además la fenoltaleína para precisar, excepto cuando se oxalata, porque entonces se crea medio ácido y no vira al mismo grado que se forma la espuma permanente. Así he obtenido los grados de las relaciones siguientes.

Estas aguas son durísimas; las de los manantiales del Huerva las tuve que diluir a 1:5; El Berro y San Miguel a 1:2. Llamarán la atención los grados tan elevados que damos después de comprobación.

Para la determinación de sulfatos por hidrotimetría me inspiré en el procedimiento descrito por GARCÍA LÓPEZ ("Hidrología médica", 2.^a edición, T. I., pág. 18), con la variante de que en vez de usar Nitrato bórico usé el mismo Cl_2Ba empleado para valorar la solución jabonosa. Este procedimiento me parece conveniente detallarlo.

1.º Los líquidos de partida son la disolución de Cl_2Ba que da 22º hidrot. (0'55 gr. en un litro de agua destilada) y el agua mineral de la que ya se ha determinado la dureza total, diluída hasta que dé también los 22º (anotando la dilución que no coincide exactamente con la teórica).

2.º Se mezclan partes iguales de estas dos disoluciones de Cl_2Ba y agua diluída, se agita observándose el enturbiamiento debido a la precipitación de los sulfatos, se deja reposar y se filtra para separar el precipitado.

3.º En 40 cc. del filtrado se determina los grados. La diferencia con 22 es la dureza correspondiente al sulfato que contenía el agua diluída; se multiplica por la dilución y se tiene el grado correspondiente al agua natural.

PARTICULARIDADES DE CADA MANANTIAL

FUENDE DE LA JUNQUERA. — Se encuentra en un meandro de la derecha del Huerva a dos kilómetros del barrio de Casablanca, llegándose por un camino de tránsito rodado.

Es un lugar de esparcimiento dominguero y el agua tiene fama popular "para el riñón, los eczemas, los granos y regularizar el intestino". La emplean empíricamente en bebida y al exterior para las dermatosis en general al pie del manantial y para los trastornos digestivos exclusivamente en bebida. No tengo conocimiento de que en ningún caso haya sido prescrita ni controlado su uso ni resultados por ningún médico.

Desde luego, por lo que refieren los enfermos, parece ser eficaz para los eczemas a muy largo plazo. Algunos beben exclusivamente de esta agua y dicen que les regulariza las deposiciones. No detallo mucho estas referencias ya que por faltarles comprobación científica son de un valor relativo.

El caño de esta fuente se encuentra al pie de un talud de 4 m., que por encima corresponde a terrenos cultivados de la Torre del Sr. Lozano; la constitución del terreno en el talud es la que ya hemos descrito. El agua procede del erial conocido con el nombre de Monte Torrero y descendiendo sub-álvea por el barranco de La Junquera, que es el más acusado. Solamente debemos notar que esta vena es cruzada por una franja de regadío y que eventualmente puede recibir filtraciones de riego.

Me han dicho que en la época de los riegos aumenta el caudal. Yo lo único que he observado es que el caudal es variable según se tome después de lluvias intensas o de sequías pertinaces (entre 7 y 4'4 litros por minuto oscilan mis observaciones). En todo caso la capa de filtración la estimamos suficiente para que se puedan depurar las aguas.

La altura del manantial sobre el nivel del río es variable (entre 2 metros y 60 cm. lo hemos visto), según el estiaje o las crecidas; forma un arroyo entre los aluviones cuya flora mencionamos antes.

Temperatura de 13'5° a 16°; sabor térreo, lo que se llama vulgarmente "agua blanda"; límpida; pH entre 6 y 7.

Residuo seco	3'15 gr. por litro
Hidrotimetrías (grados franceses)	
(a) Dureza total	154°
(b) Dureza de sales de Mg y ácido carbónico	23'5°
(c-3) Sales de Ca y Mg (excepto carbonatos)	
Dureza permanente	145°
(a)-(c-3) Dureza temporal	9°
(d) Sales de Mg (menos carbonato)	21°
(e) Dureza a los sulfatos	65'5°
Ca (HERRERO SÁNCHEZ)	0'481 gr. por litro
Cl (Id.)	0'274 gr. por litro

La equivalencia de grados hidrotimétricos se puede dar para los sulfatos:

$$1^{\circ} = 0'0082 \text{ SO}_4\text{H}, \text{ luego } 65'5^{\circ} = 0'537 \text{ gr. por litro}$$

Vemos pues que es un agua cálcica y con una proporción de sulfato mucho más fuerte que de Cl.

Suponiendo que en las capas se encuentre el Mg solo en estado de sulfato y carbonato y no en cloruro, podemos calcular la proporción aproximada según la equivalencia de los grados hidrométricos, resultando SO_4Mg 0,2'2625 gr. por litro y CO_3Mg 0'022 por litro. En cambio el SO_4Ca no lo podemos dar partiendo de la diferencia $65'5-21^{\circ}$, ya que en los estratos se encuentra además SO_4Na_2 .

FUENTE DE LA TEJA. — A unos 100 metros de La Junquera, aguas arriba del Huerva, se encuentra otro asomo acuífero, algo más elevado sobre el río, junto a una olmeda, que es como llaman en Zaragoza a los bosquetes de olmos.

Son varios manantiales contiguos, en realidad una capa, llamándose propiamente "La teja" uno de ellos, que normalmente mana un litro por minuto. Para sanear un campo los cortaron dando desagüe al río y en este corte se ve perfectamente una capa inferior gris azulada, de marga, separada por una línea sinusoidal de las tierras pardas de cultivo, con cantos en la base (horizonte diluvial) y más sueltas arriba. El agua rezuma de la cubierta de marga en un trayecto de 15' metros.

Los caracteres organolépticos de esta agua son los mismos que los de La Junquera, ya que indudablemente son desagües de la misma capa acuífera y por lo mismo no la hemos analizado. A esta fuente no acude ningún agüista.

Lo que sí he notado es una diferencia muy acusada de caudal, apreciándolo en el desagüe a la vista por no poderse medir fácilmente. Después de sequías y fuera de riegos, en total lo estimo como La Junquera, 6 litros por minuto y en circunstancias opuestas acaso llegue a 60.

No he explorado más arriba, pero me han dicho que ya en término de Cuarte hay otros manantiales en el mismo lecho del río.

Si alguna vez se declaran de utilidad pública estos manantiales de La Junquera y La Teja, creemos que deben reunirse estableciendo para el conjunto una zona de protección que impida la mezcla de filtraciones de agua de riego.

FUENTE DE LA SALUD. — Se encuentra en la orilla izquierda del Huerva a un kilómetro y medio de Casablanca, o sea, cerca de las anteriores, pero al otro lado del río en la Torre de D. Tomás Pelayo. Es un sitio agradable por la sombra de los olmos y el agua usada empíricamente para diversas afecciones, sobre todo como laxante y para los eczemas.

MARTÍN DONAYRE en la reseña que dió en su obra citada, dice "...brotó entre las calizas terciarias una fuente de agua mineral salina." Actualmente el pozo donde se origina el manantial está cubierto y me dijo el torrero que mana de una greda. Si no fuese por estas referencias más natural parece que fuera de una marga yesífera, y respecto a salinidad, como sucede con otras fuentes que llaman "salinas" en Aragón, ésta es sulfatado cálcica.

El pozo comunica por un tubo de hierro con una arqueta y de esta sale el agua por otro tubo que termina en una caseta donde se toma.

Esta fuente aumenta en verano debido a que recibe filtraciones del riego por atravesar la vena acuifera una zona de regadío. En el principio del verano, cuando se riega, observé que mana aproximadamente como La Junquera, 6 litros por minuto. Fuera de los riegos, menos.

La temperatura oscila de 13 a 16°, modificándose por la temperatura del ambiente; el sabor y las demás condiciones organolépticas son como las de La Junquera, y el pH asimismo entre 6 y 7.

Aunque separadas por la vega del río, las cuencas receptoras son muy semejantes en topografía, estratigrafía, geoquímica y flora. Con la diferencia de que en este lado del Huerva la zona cultivada es amplia, mientras que al otro es estrecha, de manera que las aguas freáticas tienen más posibilidad de incrementarse con filtraciones del riego y será más difícil evitarlo.

ANALISIS. — En primer lugar transcribiremos el análisis que figura en la repetida obra de Martín Donayre anotando a la derecha las equivalencias en el sistema métrico:

	En una libra de agua	En un kilo
CaOSO ₃	18 granos	1,956 gramos
MgOSO ₃	8 "	0,869 "
CaO ₁ CO ₂	3 "	0,326 "
MgOCO ₂	2 "	0,217 "
NaCl	2 "	0,217 "
MgCl ₂	3 "	0,326 "
Materia orgánica... ..	indicios	indicios.

Suponemos que los resultados de este análisis se refieren a libras y granos de Castilla equivalentes respectivamente a 460 gramos y 50 miligramos. Resulta una mineralización total de 3'911, más elevada que la que hemos obtenido, acaso fuese por no tener incremento de riego en la época que se tomó aquella muestra. La proporción de carbonatos me parece excesiva.

Los resultados que he obtenido en el Laboratorio son variables respecto a dureza y residuo.

Por término medio consignamos:

Residuo seco 3'092 g. por litro.

Hidrometrías en grados franceses

(a) Dureza total	148°
(b) Sales de Mg y ácido carbónico	22'5°
(c)-3. Dureza permanente	140°
Dureza temporal	8°
(d) Sales de Mg.	20°
(e) Sulfatos	67° (0'549 gr. por litro)
Cl	0'197 gr. por litro

Como se ve es un agua de la composición de La Junquera, algo diluída, siendo muy probable que se modifique al recibir filtraciones de los riegos.

FUENTE DEL BERRO. — A dos kilómetros de Zaragoza, en el borde del camino de Juslibol, cerca de la Industrial Textil, mana en una poza, siendo de conocimiento popular sus virtudes curativas. El agua procede del lado del camino y tiene un régimen más variable que las anteriores, secándose en los estiajes, lo cual nos indica que sigue un curso más superficial.

Respecto a que esta fuente sea alimentada por agua de riego exclusivamente, podemos descartarlo por haber visto el pozo seco circulando agua por una acequia próxima que corta la vena acuosa y cuyo desnivel con el manantial es de 3 m.

El horizonte del afloramiento es un limo arcillo arenoso margoso como toda la vega izquierda del Ebro.

La fuente desagua por un regato a una acequia, pero, a pesar de ello, por ser un suelo muy horizontal la pradera cuya flora antes hemos referido, se encuentra a trechos encharcada. El manantial, en mi concepto, es único, apreciando 16° de temperatura en verano, sabor agradable, no térreo como las anteriores; pH entre 6 y 7.

Residuo seco 1'196 gr. por litro. Dureza total 58°. Dureza permanente 55°; id. Mg y carbonatos 5°.

POZO DE SAN MIGUEL. — Está en la Torre de San Miguel, 10 km. al N. de Zaragoza por la carretera de Huesca, en el barranco de San Miguel.

Fué reseñada por Martín Donayre y García López (locs. cit.) cuyas referencias vamos a transcribir para hacer algún comentario.

Martín Donayre escribió: "...entre los aluviones cuaternarios de la confluencia del Ebro con el Gállego. Su temp. es de 14° y su composición en 1.000 partes según D. José Camps:

HS y CO ₂	cant.var.	CaOSO ₃	0'026
NaCl	0'261	CaOCO ₂ y MgOCO ₂	0'705
MgCl ₂	0'001	FeO	0'005
NaOSO ₃	0'341	SiO ₂	0'010

Su eficacia se ha comprobado en muchos casos para las enfermedades nerviosas."

Desde luego no está precisamente en lo confluencia de dichos aluviones sino en el margen diluvial del Gállego y la temperatura que hemos anotado es de 15°, pero discrepamos sobre todo en no haber notado sulfhídrico y mayor proporción de sulfatos que de carbonatos.

García López dió la composición cualitativa de este análisis, añadiendo "indicios de materia orgánica" y como indicaciones dijo: "Estas aguas son útiles en las afecciones del pecho, dolores de estómago, inapetencia, debilidad de estómago, desarreglos de la menstruación, toses, asma, dolores reumáticos o gotosos crónicos, dolores osteocopos, herpes, convulsiones y afecciones nerviosas."

Reseñó la fuente como de Zaragoza; en realidad es de Villanueva de Gállego.

El croquis adjunto da una idea de la estructura del terreno, viéndose la superposición normal de estratos cuaternarios y terciarios. Sólo añadiremos que la grava diluvial tiene un predominio silíceo (proporción aproximada de cantos de cuarcita, caliza y granito 18:5:1) y que la capa señalada como arenisca arcillosa es un limo triturado que lleva también caliza.

La base de margas yesíferas es hipotética, pues no aflora nada de yeso en las cercanías de la Torre, pero creemos que las capas de marga yesosa que marginan la cuenca del Gállego buzan sirviendo de base al diluvial.

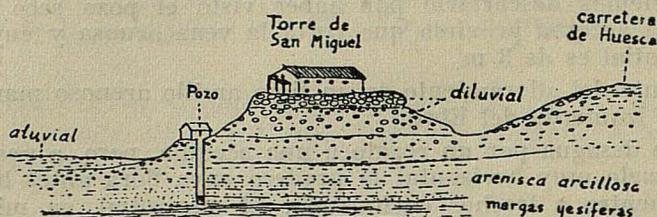


FIG. 5.ª — Corte del terreno en la Torre de San Miguel.
La capa inferior de margas yesíferas es hipotética por no asomar en la superficie.

Hemos visto unas eflorescencias de sulfato en el talud y la flora espontánea denota un factor básico aunque no se encuentre ninguna especie exclusivamente gypsófila:

<i>Artemisia herba alba</i> (dominante)	<i>Camphorosma morspeliaca</i>
<i>Asphodelus fistulosus</i>	<i>Marrubium alysson</i>
<i>Salsola tragus</i>	<i>Scabiosa maritima</i> , etc...

Aunque sólo transcribo las especies más importantes, ya se ve que es un suelo influenciado por sales solubles.

El pozo está en una cuadra y aunque el suelo de ésta es de cemento pudiera contaminarse. Sin embargo los indicios de materia orgánica pudieran tener su origen en capas de turba del terreno como antes dijimos. El agua se encuentra a 11 m. de profundidad y según dicen siempre al mismo nivel, no notándose variación en los estiajes. El pozo está revestido de ladrillo y tiene en su fondo grava y arena.

La temperatura es de 16° apenas extraída, por lo cual estimamos que en el yacimiento sea 15°. Se notan al trasluz pequeñísimas suspensiones y el sabor es algo térreo. No acusa desprendimiento de sulfhídrico.

Con los papeles hemos observado en la boca del pozo que el pH sube por encima de 7; en el Laboratorio se mantiene entre 6 y 7, por lo cual damos 7 como cifra más aproximada.

El propietario D. Ricardo Gracia me comunicó que los trabajadores de la Torre beben corrientemente esta agua sin haber padecido nunca enfermedad infecciosa ni notar ningún desarreglo. También beben de la acequia del Gállego que sirve para el riego, pero más de ésta por ser más fresca y más limpia. No vale para cocer las legumbres.

También me dijo que hace años venía gente del campo por agua y decían que curaba la hiperclorhidra y el dolor de estómago, pero que en la actualidad ya no se usa. Desde luego, no provoca efecto purgante.

Datos de Laboratorio:

Residuo seco	1'64 gr. por litro
(a) Dureza total	65°
(b) Sales de Mg y ácidos carbónico	17°
(c-3) Dureza permanente	62°
Dureza temporal	3°
(d) Sales de Mg menos carbonato	8°
(e) SO ₄ (por hidrotimetría)	21'6° (0'117 gr. por litro)
Cl (por gravimetría)	0'165 gr. por litro
Fe	ausente

La consideramos, por tanto, como agua sulfatada cálcica. Sin embargo con el antecedente antiguo y además que los mismos autores citaron en las cercanías de Villanueva otra fuente de aguas sulfurosas, queda siempre la duda de que pudiera reducirse el sulfato o tratarse de un manantial de grietas, aunque no lo parezca por lo que hemos visto.

El Sr. PELEATO me enseñó los Pozos de "La Montañanesa", Fábrica de papel de Montañana, que se alimentan de una vena a 13 m. de profundidad, de 38° de dureza. Esta agua desde luego no es medicinal, pero sirve para comprender que las capas sulfatadas en esta zona son más profundas que en las anteriores, pues no se acusan en la dureza.

RADIATIVIDAD. — Este dato es interesante para precisar las indicaciones terapéuticas, pero no se ha medido. Desde luego no debe descartarse a priori que sean poco radioactivas por su origen superficial, temperatura y mineralización elevada.

En primer lugar no podemos afirmar que todas las aguas que se consideran de origen profundo lo sean en realidad y también existen afloramientos de aguas muy radioactivas de origen superficial. Tampoco podemos negar la propagación de capas profundas ni la radioactividad de las arcillas y de la atmósfera en contacto y difundida por el suelo.

Tampoco por la mineralización y la dureza debe desecharse esta investigación, pues he comprobado gráficamente —aunque no puedo detenerme en ello para no salir de los límites de esta descripción— que no existen leyes medias de variación entre radioactividad, temperatura y mineralización de los manantiales (de Balnearios). Si solo se tuvieran en cuenta algunos balnearios existe alineación en las gráficas, pero en conjunto son nubes de puntos totalmente dispersos. Y respecto al anión dominante ocurre lo mismo que en todos los grupos de la clasificación hidromineral, hay aguas muy radioactivas y poco radioactivas.

Entre las sulfatadas cálcicas donde se ha medido, tenemos muy poco radioactivas, pero también está La Isabela, intensamente indicada, por tanto, para neurosis y reumatismos nerviosos, Vallequillas (Madrid), de composición afín a nuestras fuentes del Huerva, tiene una radioactividad de

558 v. h. 1., estando indicada para gastroenteropatías e insuficiencia hepática.

Debe medirse la radioactividad sin desecharla a priori ya que este conocimiento modificó las indicaciones terapéuticas.

VALOR ANTIALERGICO. — El Dr. PEÑA YÁÑEZ (Rv. Cl. Esp. 1945). demostró la acción antianafiláctica poderosa del agua Fita Santa Fe, mucho mayor que la de otras aguas minerales, en relación con su contenido en Mg.

Este trabajo es importante porque antes se creía que eran las aguas escasamente mineralizadas las de mayor actividad desensibilizante y amplía el valor terapéutico de estas aguas de Zaragoza.

Sucede como con la radioactividad, que es un conocimiento básico para la terapéutica, aunque hasta ahora de manantiales mineromedicinales de esta provincia sólo se haya estudiado experimentalmente en el que acabamos de expresar.

POTABILIDAD. — Este aspecto como otros que vamos esbozando sería objeto de un estudio especial. En principio, las que hemos citado, excepto la de San Miguel, reciben aguas de riego, aunque la capa filtrante pueda depurarla. La del Berro se agota temporalmente.

La del pozo de San Miguel, aparte de la comprobación práctica, por la dureza no vemos inconveniente.

Las del Huerva, aunque creemos que salen naturalmente depuradas, presentan el inconveniente de la excesiva dureza y como aguas muy mineralizadas no deben emplearse como bebida usual porque pueden determinar alteraciones que no procede recordar aquí, remitiendo a los tratados de Hidrología médica. No obstante, en la práctica, algunos afirman que desde hace muchos años beben exclusivamente agua de La Junquera y que la toleran mucho mejor que la del abastecimiento público.

APLICACIONES MEDICAS. — En primer lugar no podemos aconsejar el uso de estas aguas por las filtraciones que hemos dicho y sin un control médico que evite los abusos. Falta también comprobación clínica. En mis visitas a estas fuente incontroladas he aconsejado a los agüistas, en particular en La Junquera, donde siempre encontré alguno, que pasaran por las consultas de la Facultad para controlarlos, pero hasta ahora no han acudido. Sin embargo haremos algunas consideraciones sobre la posible utilidad terapéutica de estos manantiales, no por la información verbal de los que toman estas aguas, sino por lo que se sabe en Hidrología médica, derivado de la composición y de los efectos de otros manantiales semejantes sometidos al control médico.

En primer lugar son notablemente distintos los efectos que producen las sódico magnésicas, de los determinados por las aguas cálcicas.

Los efectos de las aguas sódico magnésicas son bien conocidos, así como sus indicaciones. Recordemos el valor antialérgico y bactericida del agua Fita Santa Fe (PEÑA YÁÑEZ); la comunicación que presentó el doctor SERAL en las Jornadas médicas aragonesas de 1931 sobre las aguas de Mediana; el estudio del Dr. PINILLA sobre las aguas hipertónicas purgantes; MESSINI y MECOLLI; OIKENSORFER, etc. No vamos a repetir lo ya conocido; después haremos un comentario sobre crenodinamia.

Los efectos de las aguas sulfatado cálcicas no se conocen tan bien por

no ser tan manifiestos y fáciles de demostrar. Por de pronto se toleran en debidas dosis repetidas y en total mucho más altas, con resultados duraderos a diferencia de las anteriores.

Entre los efectos de las sulfatado cálcicas derivados de la composición recordemos:

1.º La disminución de la acidez de la orina. VOILE ("Var. du PH urinaire sus l'influence d'eaux sulfatees calciques..." Pr. Term. clim. número 3.218).

2.º Acción antitóxica directa sobre toxinas del hígado; formación de sulfoconjugados. POUY (Des diferentes actions des eaur sulfatees calci-que" Pr. term. clim. I-V-926), etc.

3.º Acción excito motora sobre la fibra muscular (HEDON y FLEIG).

4.º Acción diurética. Común a todas las aguas cálcicas; favorecen la eliminación de los residuos de la desintegración proteica, de lo cual resultan indicaciones, para la litiasis úrica, etc.

5.º Actividad de varias diastasas. "El Ca y el Mg después del Mn, son los cationes más activadores de la carboxilasa" (MILLE JOSIEN). Teorías modernas sobre las diastasas. Conferencia pronunciada en la Facultad de Ciencias de Zaragoza en 1947).

6.º Acción recalificante. La ponemos en último lugar, aunque es la primera indicación que vemos posible de realizar con estas aguas fuertemente cálcicas, en todos los casos que pierde Ca el organismo.

Con las aguas cálcicas aumenta la calcemia y se admite que una fracción de este calcio se asimila.

Algunas objeciones se podrían poner al valor recalificante de las aguas sulfatado cálcicas. La primera es que el SO_4 administrado por vía endovenosa se elimina totalmente por el riñón, pero esto no quiere decir que a los sulfatos que ingresan por vía digestiva les suceda lo mismo ni tampoco al Ca. No solamente por la disociación electrolítica, sino por encañamiento con sistemas encimáticos vemos que el Ca no va ligado al SO_4 .

7.º Liberación de S por reducción intraorgánica. Este es un punto dificultoso que sólo lo damos como hipótesis después de haberlo consultado con el Dr. MATEO TINAO.

En apoyo de esta hipótesis aducimos en primer lugar, que así como los sulfatos de algunas aguas se reducen fuera del organismo liberando sulfhídrico, pudiera suceder con estas sulfatadas, una vez ingeridas por los microorganismos, materia orgánica y otros sistemas reductores intra-orgánicos.

Recordemos que hay aguas procedentes de capas de sulfatos que, al contacto del aire, adquieren progresivamente olor sulfhídrico (por ejemplo, Paracuellos), o por medio de diversos sistemas reductores. En las aguas que llamamos sulfatadas no se nota ni en la emergencia ni tampoco pasado el tiempo, olor sulfhídrico, pero creemos que es debido a que no contienen substancias reductoras y que en el intestino por los microorganismos y en el medio interno por los sistemas reductores, puede verificarse cediendo S los SO_4 para la formación de proteínas.

En segundo lugar se sabe que el azufre administrado por vía digestiva, ya en el intestino se absorbe en forma de sulfatos y como dicho azufre se metaboliza, reteniéndose en parte, es lógico suponer que se libere a partir de esta combinación.

Por otra parte los sulfatos por vía parenteral provocan algunas acciones comunes con la inyección de S.

Todos estos hechos nos permiten considerar como posible, que no sean solamente las aguas sulfurosas las que tienen el valor terapéutico que se deriva de la liberación de azufre, sino también las sulfatadas.

Desde luego las que suministran activamente S son las sulfurosas, resultando aquél directamente en la disociación electrolítica, pero si se admite que las sulfatado cálcicas pueden también originar azufre, presentan la ventaja de ser tolerables a mayores dosis, sobre todo si existe una tara hepática o nefrítica que contraindique la ingestión de agua sulfurosa.

Esta reducción intraórganica liberando azufre pudiera ser parte del efecto favorable que según dicen tiene el agua de La Junquera en los eczemas.

8.º Acción sedante y regularizadora del aparato neurovegetativo.

Todavía no se puede precisar en qué forma actúa el complejo hidromineral sobre las terminaciones nerviosas viscerales, aunque se nota que los efectos son variables según la composición. En este sentido las aguas cálcicas tienen un efecto general sedante, al contrario que las sódicas y así podemos admitir que las sulfatado cálcicas de Zaragoza puedan resultar beneficiosas para regularizar las alteraciones de la motilidad intestinal y en las colecistopatias no calculosas.

Desde luego estamos conformes con el crédito vulgar de que las aguas de La Junquera y La Salud en su aspecto intestinal más que efecto purgante tengan regularizador y que la del pozo de San Miguel pudiera corregir anisoneurosis intestinales, y que sean del orden neurovegetativo las enfermedades para las que, según los autores antiguos, tengan indicación estas aguas.

CONSIDERACIONES BIOLÓGICAS SOBRE LA CRENODINAMIA. —

Al tratar de los efectos de las aguas no podemos menos de hacer algunas consideraciones, para afirmar una vez más que estos procesos no son exclusivamente del orden fisico-químico, sino que se manifiesta en ellos la conformidad a plan o finalidad propia del organismo como en todos los hechos biológicos.

El agua mineromedicinal se ha dicho que es un líquido animado casi vivo (PIDOUX); SAN ROMÁN también emplea la metáfora "agua biológica", para significar la actividad fisico-química iónica. Pero esta actividad físico-química fuera del orden vital, en el interior del organismo se engarza en la conformidad a plan.

Aunque el conocimiento del metabolismo del agua y los iones sea todavía fragmentario y obscuro, todo lo que sabemos nos manifiesta un plan. El plan lo vemos en la distribución del agua (depósitos, proporción en los distintos tejidos), selectividad de las células respecto a los iones, arrastre de lo nocivo. Hasta en lo que parece exclusivamente físico, p. ej., la diuresis proporcionada al ingreso de agua, a la luz de los estudios modernos se ve que hay participación del plan orgánico (hipótesis, sistema nervioso).

Intervienen los electrólitos del agua en correlación con otros factores orgánicos, de manera que la diuresis, la regulación neurovegetativa, etcétera, no resultan de efectos simples sino de interacciones complejas.

No creemos que, p. ej. el Ca (y lo mismo otros cationes) pasen por el medio interno con las mismas características que en estado mineral, sino en colaboración con enzimas y hormonas, etc., y que la fracción que se

encuentre libre en el plasma será la que todavía no se haya incorporado al proceso metabólico o la que resulte de la desasimilación.

Así como no se puede sostener que las hormonas y fermentos sean cuerpos de fórmula invariable, independientes, que lanzados a la circulación obren directamente sobre las terminaciones nerviosas, sino con interacciones que los modifican, tampoco se puede aislar a los electrólitos de este consorcio.

Y lo mismo tenemos que decir respecto al paso de las membranas celulares y las modificaciones que imprimen en esta permeabilidad los iones, que aun siendo hechos de un aspecto físico-químico indudable, se realizan con un plan.

Lo vemos claramente en el paso a través del epitelio intestinal y del epitelio renal.

Si seccionamos las conexiones nerviosas de un asa intestinal, deja de filtrar o lo hace con un ritmo diferente que si recibe inervación.

Se puede demostrar (PINILLA y MARTÍNEZ CASADO) que un trozo aislado de intestino no provoca endósmosis por las aguas hipertónicas sódico magnésicas como in vitro.

La membrana intestinal aislada es más permeable al SO_4Na_2 , que a la glucosa y en el organismo la misma membrana se comporta al contrario, la permeabilidad in vitro y en vivo es distinta para el SO_4Na_2 , ClNa , etcétera.

La diferencia entre la filtración del intestino aislado y del intestino formando parte del organismo estudiada por medio de fistulas, nos demuestra que dentro de la vida los procesos tienen unas características diferentes.

INDICACIONES ESPECIALES. DERMATOSIS. — Aunque no sean las aguas sulfatado cálcicas las que manifiestan principalmente su acción sobre la piel, no deben desecharse en absoluto.

En primer lugar concedemos algún valor al crédito popular de estas aguas para la curación de los eczemas, que resulta de una comprobación práctica, aunque habrá que descartar otros factores que se añaden a la cura, independientes del agua y diferenciar los tipos de eczemas que se benefician.

Al tratar de la reducción de los sulfatos ya apuntamos la posibilidad de que estas aguas por vía interna suministren azufre, pero sobre todo debemos valorar el efecto general desintoxicante por la diuresis que provocan y por la regularización de las deposiciones. El efecto sobre el hígado es más complejo, pero se admite que neutralizan toxinas y favorecen su arrastre. Desde luego que comprendemos mucho mejor el beneficio de las aguas purgantes, pues éstas limpian el intestino e indirectamente arrastran las toxinas de origen intestinal detenidas en el hígado, pero según los estudios modernos entra en lo posible que se formen sistemas complejos entre las toxinas y los electrólitos de las aguas sulfatado cálcicas, corrigiendo el factor tóxico de la insuficiencia hepática. Cuando la dermatosis sea de origen digestivo puede ceder con estas aguas.

Otro efecto coadyuvante es que el Calcio estimula al Simpático, pudiendo corregir el trofismo deficiente y por su acción vasodilatadora sedante manifestaciones pruriginosas.

Queda finalmente el valor antialérgico, comprobado en una de estas

aguas de la cuenca del Huerva y en resumen en el complejo de causas de las dermatosis la cura hidropínica con estas aguas de Zaragoza, una vez descartada la contaminación y bajo el control médico pudiera ser muy útil.

REUMATISMO.— Pudieran asimismo convenir en bebida para los reumatismos enterógenos o de otro origen digestivo, modificando la causa que sostiene la afección.

En caso de caldear el agua sería el tratamiento más completo, obrando caliente al exterior y a su temperatura natural en bebida.

No es la especialidad para la que están más indicadas las aguas de este grupo, pero también es cierto que algunos hidrólogos refieren efectos curativos con aguas sulfatado cálcicas.

APARATO CARDIOVASCULAR.— En general para las afecciones cardio vasculares tienen más indicación otras aguas que las sulfatadas, pero existen casos en que pueden ser beneficiosas, p. ej., si suceden molestias cardíacas reflejas de un trastorno digestivo, al corregirse éste por la cura de sulfatadas en bebida, sobreviene paralelamente el alivio en la esfera cardíaca. El agua sulfatado cálcica en un síndrome congestivo al descargar el estancamiento mejora la función circulatoria.

APARATO DIGESTIVO. HIGADO.— Recordemos la intervención de los cationes en los procesos encimáticos, pudiendo admitir que activan los fermentos digestivos. Por la regulación neurovegetativa que antes hemos mencionado, las hipotónicas están indicadas en los procesos entéricos con diarrea o factor espasmódico, en las colitis o dispepsias fundamentalmente neurósicas. Al contrario las hipertónicas en la atonía intestinal.

En las enfermedades del hígado están principalmente indicadas las sódico magnésicas (SAN ROMÁN, *Hidrología*), sobre todo en el síndrome tóxico relacionado con estreñimiento. Recordemos también el valor antialérgico para los procesos que se consideren de esta naturaleza.

En las gastritis y dilatación gástrica cuando no conviene el CO₂ por la distensión y excitación que determina, más que las bicarbonatadas están indicadas las sulfatadas con bicarbonato, del tipo, p. ej., del pozo de San Miguel.

Todo lo que hemos dicho puede servir de introducción y para despertar el interés de uno de nuestros valores locales que son los manantiales mineromedicinales.

Abandonados su uso ofrece peligros, no siendo el menor el de contaminación. Se debe impedir mientras se declaren de utilidad pública, lo cual lleva consigo la garantía de salubridad, y estén bajo el control médico de aguas mineromedicinales.

En cambio una vez salvaguardada la pureza y administradas bajo la dirección médica pueden ser muy útiles para Zaragoza.

Si los amigos buenos son uno de los más grandes dones que es dable disfrutar en la tierra, verlos alejarse de nosotros, siquiera transitoriamente, es, por ello, también, una de las mayores amarguras. En reciente número de este Boletín rendí en nombre de la Academia nuestro recuerdo dolorido a la memoria de D. Cipriano Luis Aguilar Esteban. Hoy lo hago a la de otro querido maestro y amigo, D. José Pueyo Luesma, al que hemos perdido tras brevísima enfermedad.

Ambos pertenecían, con la diferencia consiguiente en edad y en formación, al mismo grupo, al que tanto nutrieron miembros de esta Academia: "hombres de Aragón" de valía singular, de modestio excesiva, de reconocimiento por los demás —y debido a ello mismo— inferior al que sus méritos demandan, hombres que se llevan a la tumba años de progreso que pudieron ganarse con las ideas que ellos engendraron, condenados por la misma excelencia de sus mentes a contemplar "la tierra prometida" sin que sus contemporáneos, los comprendan y secunden en la mayoría de los casos, mientras generaciones posteriores disfrutaban y alaban pre-visiones que quedaron entre unos papeles perdidos.

La personalidad de D. José Pueyo ofrece aspectos muy varios, regidos por una perfecta armonía.

Alumno siempre destacado en los Centros donde tuvo este carácter, pertenece al primer grupo de quienes irrumpieron en la vida científica española dando pruebas de su excelente formación. En este sentido mucho le debe el prestigio reconocido a la Facultad de Ciencias de Zaragoza con un conjunto inicial de buenos maestros que encontraron también muy buenos discípulos. Simultáneamente con sus estudios en dicho Centro cursó los de Ingeniero Industrial en la Escuela de Barcelona y visitó las aulas de la Escuela de Trabajo donde otro gran maestro, don Hilarión Gimeno, le influyó notablemente, y no poco por afinidad temperamental, en sus aptitudes científicas y artísticas.

Su afición docente y universitaria quedó bien patente en los varios años dedicados a profesar Química Inorgánica en la misma Facultad donde se formó, como destacadísimo Auxiliar del profesor Savirón. Fue también profesor en las Escuelas Industrial y de Comercio, zaragozanas. En esta última época y como nueva prueba de cuanto digo, formaba parte del Claustro de la Escuela Social de Trabajo.

Su magnífico equilibrio le permitió trasladar del laboratorio a la realidad orientaciones químico-industriales interesantes y su doble formación científica y técnica se puso de relieve en las varias empresas de este tipo que dirigió u organizó. Nada le fué desconocido e indiferente en el movimiento científico-económico regional de nuestro tiempo y extendió al ám-

bito nacional sus claras ideas especialmente en el aspecto de energía eléctrica. Cuando el General Primo de Rivera y su Ministro de Fomento, Conde de Guadalhorce, constituyeron el Consejo Ordenador de la Energía, los dictámenes de Pueyo fueron norma a seguir, propósito que se llevó la ventolera política, siembra de desencantos en los bienintencionados y motivo de arrepentimiento, si tienen capacidad de reflexión y corazón para sentirlo, en muchos españoles que retrasaron con su conducta de desarrollo de verdaderos beneficios nacionales.

En forma directa o indirecta, las empresas electroquímicas del Pirineo Aragonés tuvieron en D. José Pueyo un mentor esclarecido y la ordenación de la energía eléctrica en nuestro consumo regional, bien sensible en épocas de suministro difícil, frente al resto de España, es, en gran parte, obra suya. Sus orientaciones tuvieron hecho posible establecer un núcleo industrial aragonés, semejante al del valle del Ródano o un conjunto en el que Zaragoza desempeñase un papel análogo a Milán en el Norte de Italia.

Cuando las ocupaciones industriales hicieron difícil su práctica docente y hubo de pedir la excedencia en el Profesorado, no pasó mucho tiempo sin que su valía amplia y generosa encontrase nuevo camino para rendir beneficios generales.

Creado el Cuerpo de Ingenieros Industriales al servicio del Estado, ingresó en él, tras famosa oposición, con el número 2, eligiendo la Jefatura Industrial de Huesca por no salir de Aragón. A poco fué trasladado a Zaragoza cuya Jefatura Industrial ha desempeñado durante largos años, siendo en dos ocasiones, más bien obligado a ocupar la Jefatura Industrial de Barcelona, de donde retornaba a Zaragoza con cuanta rapidez podía. La industria aragonesa, de la que él se alejó en intervención hasta indirecta así que ocupó puesto oficial, ha podido, en cambio, lucrarse de su orientación eficazísima en múltiples gestiones y asesoramientos.

La utilización de las fuerzas naturales, la transformación de nuestras materias primas, la difusión de las bellezas regionales, el estudio artístico de Aragón, fueron objeto constante de su trabajo. La Confederación del Ebro, el Canal Imperial, la propulsión de cultivos en nuevas zonas regables, su actuación en Aguas de Panticosa y Radio Zaragoza, su intervención general en las actividades de la Economía Aragonesa, cuestiones todas de tipo económico predominante se enlazaban con sus actuaciones en el Sindicato de Iniciativa y Propaganda de Aragón, como continuación de sus juveniles excursiones y trabajos, unido a los alumnos de Filosofía y Letras, con el recuerdo siempre vivo de su gran amigo Pepe Redó y el del infatigable organizador de aquellas campañas D. Andrés Giménez Soler. Tales afición y aptitud artísticas las conservó siempre y suyos son meritísimos estudios sobre la Pintura aragonesa y en especial sobre Tomás Giner, que le condujeron a la Academia de Bellas Artes en que ocupaba plaza de número.

En nuestra Academia de Ciencias estaba designado para la Presidencia de la Sección de Físico-Química, cargo del que no se posesionó y en el que sucedía a su gran amigo D. Paulino Savirón.

Su vida y sus convicciones habrán tenido ya el premio exacto; quédenos a nosotros con ellas, el ejemplo de sus dos características: un gran corazón que sintió a España y a Aragón, de manera fervorosa; un gran cerebro que pensó honda y acertadamente.