

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

SERIE 2.º

TOMO XVI

FASCICULO 2.º



1961

INDICE

	<i>Págs.</i>
BALTASAR R.-SALINAS. — <i>Existencia de puntos de Weierstrass de funciones renales. Máximos y mínimos en espacios casi numerablemente compactos</i>	5
J. OCHOA MÉRIDA. — <i>Acotaciones de momentos</i>	11
PEDRO PI CALLEJA. — <i>Sobre formalización de paradojas lógicas</i>	15
MIGUEL LAPLAZA. — <i>Inmersión de un anillo conmutativo en otro con elemento unidad</i>	21
A. DOU MÁS DE XEXAS. — <i>Sobre el principio de Saint-Venant en las vigas</i>	29
DANIEL JIMÉNEZ MADURGA. — <i>Estudio sistemático sobre precipitaciones rítmicas empleando la gelatina como medio de dispersión</i> ...	33
J. CASAS Y J. M. ^a SAVIRÓN. — <i>Sobre la teoría de separación de isotopos por termodifusión</i>	117
HORACIO MARCO MOLL. — <i>Notas histológicas del tallo del Foeniculum vulgare Miller</i>	153
<i>Nota necrológica</i>	159

EXISTENCIA DE PUNTOS DE WEIERSTRASS DE FUNCIONES REALES

MAXIMOS Y MINIMOS EN ESPACIOS CASI NUMERABLEMENTE COMPACTOS

p o r

BALTASAR R.-SALINAS

Multitud de cuestiones planteadas por la Física, Biología, Economía, etc., conducen a la determinación de los extremos de una función real y de las condiciones en que éstos se alcanzan. Esto no tiene nada de raro, pues, la maravillosa organización de la Naturaleza sigue, o por lo menos parece seguir, leyes de máximo y mínimo para pasar de uno a otro estado. El problema que se plantea así se suele resolver determinando los llamados *puntos de Weierstrass*:

DEFINICIÓN 1. Dada una función real f sobre un espacio topológico X , se dice que $x_0 \in X$ es un punto de Weierstrass de f si uno de los extremos de $f(X)$ es idéntico a otro de los extremos de $f(U)$ cualquiera que sea el entorno U de x_0 . De manera más precisa diremos que $x_0 \in X$ es un punto de Weierstrass maximal (minimal) de f si el extremo superior (inferior) de $f(X)$ es idéntico al mismo extremo de $f(U)$ para todo entorno U de x_0 .

Como norma general supondremos siempre aquí que X es un espacio topológico y que f es una función real definida exclusivamente sobre X .

La importancia que tienen los puntos de Weierstrass queda puesta de manifiesto, por lo menos en parte, por la proposición siguiente:

Si $f(x_0)$ es el extremo superior (inferior) de f , es decir, el máximo (mínimo) de f , entonces x_0 es un punto de Weierstrass maximal (minimal) y f es superiormente (inferiormente) continua en x_0 . Recíprocamente, si x_0 es un punto de Weierstrass maximal (minimal) de f y f es una función superiormente (inferiormente) continua en x_0 resulta que $f(x_0)$ es el máximo (mínimo) de f ⁽¹⁾.

La existencia de los puntos de Weierstrass queda garantizada así:

TEOREMA 1. Si X es un espacio numerablemente compacto, no vacío, toda función real f sobre X posee al menos un punto de Weierstrass maximal y otro minimal.

(1) Por razones de brevedad omitiremos las demostraciones, la mayor parte de las cuales se encuentran desarrolladas o indicadas en [12].

COROLARIO 1. Si X es un espacio numerablemente compacto, no vacío, toda función superiormente (inferiormente) continua f tiene máximo (mínimo), en otras palabras, el extremo superior (inferior) de $f(X)$ es accesible.

COROLARIO 2. Si X es un espacio numerablemente compacto, no vacío, toda función real continua f tiene máximo y mínimo.

El teorema 1 se puede generalizar en esta forma:

TEOREMA 2. Si X es un espacio numerablemente compacto y λ es un punto de acumulación de $f(X)$, existe un punto $x_0 \in X$ tal que λ es punto de acumulación de $f(U)$ cualquiera que sea el entorno U de x_0 .

El corolario 1 y el teorema 1 admiten los recíprocos siguientes:

TEOREMA 3. Si X es un espacio topológico sobre el que toda función real superiormente (inferiormente) continua tiene máximo (mínimo), X es numerablemente compacto.

COROLARIO 3. Si toda función real definida en el espacio topológico X posee, al menos, un punto de Weierstrass maximal (minimal), X es numerablemente compacto.

Por el contrario, el recíproco del corolario 2 no es válido según se ve con el ejemplo siguiente:

EJEMPLO 1. Sea X el intervalo cerrado $I_0 = [0,1]$ de la recta real R y \mathcal{G} la topología engendrada por los conjuntos $I - H$ que son diferencia de un intervalo abierto $I \subset R$ y del conjunto numerable $H = \{1/n \mid n=1, 2, \dots\}$. Entonces, el espacio topológico $X = (X, \mathcal{G})$ no es numerablemente compacto y, sin embargo, posee la propiedad de que toda función real continua sobre X tiene máximo y mínimo.

Este ejemplo nos induce a buscar una clase, lo más amplia posible, de espacios topológicos que comprenda a los numerablemente compactos y sobre los que toda función real continua tenga máximo y mínimo. Una ligera modificación en la definición de espacio H -cerrado nos conduce al concepto de espacio casi numerablemente compacto o débilmente compacto según MARDESIC y PAPIĆ [11].

DEFINICIÓN 2. Diremos que un espacio topológico X es casi numerablemente compacto cuando se verifique una cualquiera de las siguientes condiciones equivalentes:

1. Si $\{G_k \mid k = 1, 2, \dots\}$ es un cubrimiento abierto \bar{y} numerable de X existe un número finito de clausuras $\bar{G}_1, \bar{G}_2, \dots, \bar{G}_n$ de dichos abiertos que cubren conjuntamente a X , es decir,

$$\bigcup_1^{\infty} G_k = X \Rightarrow \bigcup_1^n \bar{G}_k = X. \quad (1)$$

2. Si $\{F_k \mid k = 1, 2, \dots\}$ es una sucesión de conjuntos cerrados de X con intersección vacía, existe un número finito de interiores $F_1^0, F_2^0, \dots, F_n^0$ de dichos conjuntos que tienen intersección vacía, es decir,

$$\bigcap_1^{\infty} F_k = \emptyset \Rightarrow \bigcap_1^n F_k^0 = \emptyset. \quad (2)$$

3. Si $\{F_k^0 \mid k = 1, 2, \dots\}$ es un cubrimiento numerable de \mathbf{X} , formado por interiores de conjuntos cerrados, existe un número finito F_1, F_2, \dots, F_n de dichos conjuntos que cubren conjuntamente a \mathbf{X} , es decir,

$$\bigcup_1^\infty F_k^0 = \mathbf{X} \Rightarrow \bigcup_1^n F_k = \mathbf{X}. \quad (3)$$

4. Si $\{\bar{G}_k \mid k = 1, 2, \dots\}$ es una sucesión de cláusuras de abiertos de \mathbf{X} con intersección vacía, existe un número finito G_1, G_2, \dots, G_n de dichos abiertos que tienen intersección vacía, es decir,

$$\bigcap_1^\infty \bar{G}_k = \emptyset \Rightarrow \bigcap_1^n G_k = \emptyset. \quad (4)$$

5. Sea A el conjunto de los puntos aislados de \mathbf{X} . Si $\{G_k' \mid k = 1, 2, \dots\}$ es una sucesión de derivados, con intersección vacía, de conjuntos abiertos de \mathbf{X} , se puede encontrar un número finito G_1, G_2, \dots, G_n de dichos conjuntos de modo que

$$\bigcap_1^n G_k = A \cap \bigcap_1^\infty G_k. \quad (5)$$

6. Para todo conjunto numerable $X_1 = \{x_1, x_2, \dots\} \subset \mathbf{X}$ y toda familia $\{V_k \mid k = 1, 2, \dots\}$ de entornos V_k de $X_k = \{x_k, x_{k+1}, \dots\}$ existe al menos un punto de acumulación o adherente de cada V_k , es decir,

$$\bigcap_{k=1}^\infty V_k' = \emptyset \quad \text{o} \quad \bigcap_{k=1}^\infty \bar{V}_k = \emptyset. \quad (6)$$

7. Si ninguna familia infinita $\{G_\lambda \mid \lambda \in \Lambda\}$ de conjuntos abiertos, no vacíos y disjuntos de \mathbf{X} es localmente finita.

TEOREMA 4. Si \mathbf{X} es un espacio casi numerablemente compacto, no vacío, y si f es una función real continua sobre \mathbf{X} , f tiene máximo y mínimo.

El recíproco de este teorema tampoco es cierto según se deduce del ejemplo siguiente:

EJEMPLO 2. Sea \mathbf{X} la reunión de los conjuntos numerables $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n, \dots\}$ y $B = \{b_1, b_2, \dots, b_n, \dots\}$, y \mathcal{G} la topología engendrada por todos los subconjuntos de A y los conjuntos $A_n \cup B_n$ donde $A_n = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ y $B_n = \{b_1, b_2, \dots, b_n\}$. Entonces, $\mathbf{X} = (\mathbf{X}, \mathcal{G})$ es un espacio topológico sobre el que toda función real continua es constante y, sin embargo, no es casi numerablemente compacto.

No obstante, según veremos a continuación, el recíproco del teorema 4 es válido para una cierta clase de espacios que denominaremos completamente casi regulares.

DEFINICIÓN 3. Un espacio topológico \mathbf{X} se dice completamente regular si para cada punto x_0 de \mathbf{X} y cada entorno U de x_0 existe una función real continua f tal que $f(x) = 0$ para $x \in \mathbf{X} - U$ y $f(x_0) \neq 0$. Diremos que \mathbf{X} es completamente casi regular si para cada punto x_0 de \mathbf{X} y cada entorno U de

x_0 existe na función real continua f tal que $f(x) = 0$ para $x \in X - U$ y $f(x_1) \neq 0$ para algún punto $x_1 \in U$.

TEOREMA 5. Si X es un espacio topológico completamente casi regular sobre el que toda función real continua tiene máximo o mínimo X es casi numerable compacto.

En particular, este teorema comprende al demostrado por MARDESIC y PAPIĆ en [11] para espacios completamente regulares puesto que existen espacios topológicos, completamente casi regulares, sobre los que toda función real continua tiene máximo y mínimo y que no son ni siquiera regulares. Uno de estos espacios es el construido en el ejemplo 1.

La demostración del teorema 5 permite probar también esta generalización:

TEOREMA 6. Sea K una clase de funciones reales definidas en X , tal que:

1. Si f_1 y f_2 pertenecen a K y c_1 y c_2 son números reales resulta $c_1 f_1 + c_2 f_2 \in K$, es decir, K es un espacio lineal.
2. Si la sucesión $\{f_n\} \subset K$ converge hacia f de forma que para cada punto $x_0 \in X$ existe un entero n_0 y un entorno U de x_0 tales que $f_n(x) = f_{n_0}(x)$ para $n \geq n_0$ y $x \in U$, resulta $f \in K$.
3. Para cada conjunto abierto $G \neq \emptyset$ existe una función $f \neq 0$, perteneciente a K , tal que $G \supset \{x \mid f(x) \neq 0\}$.
4. Toda función $f \in K$ posee al menos un punto de Weierstrass.

Entonces, X es casi numerablemente compacto.

De los teoremas 4 y 5 se obtiene la siguiente caracterización de los espacios topológicos sobre los que toda función real continua tiene máximo y mínimo.

TEOREMA 7. Sea \hat{X} el espacio topológico definido por la topología $\hat{\mathcal{G}}$ engendrada por la familia $\hat{\mathcal{G}}_b$ de los conjuntos $\hat{G} = f^{-1}(A)$ de X que son imagen recíproca de un conjunto abierto arbitrario A de \mathbb{R} por una función $f \in \mathcal{C}(X, \mathbb{R})$ ⁽²⁾. Entonces, toda función $f \in \mathcal{C}(X, \mathbb{R})$ tiene máximo y mínimo si y sólo si \hat{X} es casi numerablemente compacto.

Por consiguiente, esta caracterización la hemos dado prescindiendo de ciertos conjuntos abiertos de X y formando una estructura topológica en la que intervienen solamente los abiertos esenciales en dicha cuestión. Recientemente, AQUARO ha dado en [1] y [2] otra caracterización considerando una clase especial de cubrimientos abiertos y numerables de X .

El teorema siguiente permite extender estos resultados relativos a espacios casi numerablemente de una manera análoga a como se procede en la teoría de funciones reales cuando en las condiciones que se exigen sobre un conjunto se prescinde de un subconjunto de medida nula.

TEOREMA 8. Sea $X = (X, \mathcal{G})$ un espacio topológico definido por la topología \mathcal{G} sobre el conjunto X y \mathcal{H} una familia de subconjuntos de X tal que:

⁽²⁾ Designamos por $\mathcal{C}(X, \mathbb{R})$ el conjunto de las aplicaciones continuas de X en \mathbb{R} .

1. $\emptyset \in \mathcal{H}$.
2. La reunión de $H_1 \cup H_2$ de dos conjuntos H_1 y H_2 de \mathcal{H} pertenece a \mathcal{H} .
3. Si el conjunto abierto G está contenido en un conjunto $H \in \mathcal{H}$ resulta $G = \emptyset$.

Entonces, la familia \mathcal{G} de los conjuntos G_λ que son reunión $\bigcup_\lambda (G_\lambda - H_\lambda)$ de conjuntos $G_\lambda - H_\lambda$ con $G_\lambda \in \mathcal{G}$ y $H_\lambda \in \mathcal{H}$ define un espacio topológico $\mathbf{X} = (X, \mathcal{G})$. Si \mathbf{X} es casi numerablemente compacto (o H -cerrado) este espacio topológico \mathbf{X} lo es también. Además, \mathbf{X} no es numerablemente compacto si \mathcal{H} satisface la condición:

4. Existe un conjunto infinito $H_0 \in \mathcal{H}$ tal que $H_0 - \{x\} \in \mathcal{H}$ para todo punto x de acumulación (en \mathbf{X}) de H_0 .

Partiendo de este teorema se pueden construir espacios casi numerablemente compactos que no son numerablemente compactos pero tampoco regulares. Un espacio topológico \mathbf{X} , casi numerablemente compacto, regular y no numerablemente compacto se puede construir así:

EjemPlo 3. Sea \mathbf{X} el conjunto de funciones reales y medibles x , definidas en \mathbf{R} , que verifican $|x(t)| \leq 1$ para todo $t \in \mathbf{R}$, y \mathbf{X} el espacio topológico (X, \mathcal{G}) definido sobre X por la topología \mathcal{G} engendrada por la familia de conjuntos:

$$\mathcal{E}: E_t^I = \{x \mid x(t) \in I, x \in X\},$$

donde I es un intervalo abierto en $I_0 = [-1, 1]$ y $t \in \mathbf{R}$.

De manera semejante a como se definen los espacios sucesionalmente compactos se pueden definir los espacios casi sucesionalmente compactos así:

Definición 4. — Diremos que un espacio topológico \mathbf{X} es casi sucesionalmente compacto si para cada sucesión $\{G_n\}$ de abiertos de \mathbf{X} existe un punto x_0 y una sucesión parcial $\{G_{n_k}\}$ tales que cada entorno U de x_0 tiene intersección no vacía con cada uno de los conjuntos, excepto a lo más un número finito, de dicha sucesión parcial.

Lo mismo que para los espacios numerablemente compactos y sucesionalmente compactos resulta:

Teorema 9. — Todo espacio casi sucesionalmente compacto es casi numerablemente compacto. Recíprocamente, cada espacio casi numerablemente compacto que verifique el primer axioma de contabilidad (o numerabilidad) es casi sucesionalmente compacto⁽³⁾.

De forma análoga a como se demuestra que el espacio topológico \mathbf{X} del ejemplo 3 es casi numerablemente compacto resulta:

Teorema 10. — Sea \mathbf{A} un subespacio del producto topológico $\prod_{\lambda \in \Lambda} \mathbf{X}_\lambda$ tal que la proyección de \mathbf{A} en $\prod_{\lambda \in \Lambda'} \mathbf{X}_\lambda$ coincida con este espacio cualquiera que sea el subconjunto finito o numerable Λ' de Λ . Entonces, \mathbf{A} es casi sucesionalmente compacto si y sólo si cada espacio \mathbf{X}_λ es casi sucesionalmente compacto.

⁽³⁾ Hacemos notar que la casi compacidad sucesional resiste la operación de "agujereamiento" de abiertos realizada en el teorema 8.

En el caso del producto topológico de dos espacios casi numerablemente compactos solamente podemos dar el siguiente teorema debido substancialmente a R. W. BAGLEY, E. H. CONNELL y J. D. MCKNIGHT JR.:

TEOREMA 11. — *El producto topológico $X \times Y$ de un espacio casi numerablemente compacto X y de un espacio casi sucesionalmente compacto Y , es casi numerablemente compacto.*

Sería interesante encontrar un espacio topológico X casi numerablemente compacto y completamente regular tal que $X \times X$ no sea casi numerablemente compacto y, por consiguiente, que alguna función real continua sobre $X \times X$ careciese de máximo y mínimo⁽⁴⁾.

BIBLIOGRAFIA

- [1] AQUARO, G.: *Funzioni reali continue e spazii topologici pseudo-compatti*, Atti del VI Congresso dell'Unione Mat. Italiana. Roma, Ed. Cremonese, 1960.
- [2] AQUARO, G.: *Ricovrimenti aperti e strutture uniformi sopra uno spazio topologico*, Annali di Mat. Pura ed Appl., (IV), Vol. XLII (1959), 319-389.
- [3] BAGLEY, E. H., CONNELL and J. D. MCKNIGHT JR.: *On properties characterizing pseudo-compact spaces*, Proc. Amer. Math. Soc., Vol. 9 (1958), 500-506.
- [4] ISEKI, K. and KASAHARA, S.: *On pseudo-compact and countably compact spaces*, Proc. Japan Acad., Vol. 33 (1957), 100-102.
- [5] ISEKI, K.: *On weakly compact topological spaces*, Proc. Japan Acad., Vol. 33 (1957), 182.
- [6] ISEKI, K.: *On weakly compact regular spaces I*, Proc. Japan Acad., Vol. 33 (1957), 252-254.
- [7] ISEKI, K.: *A characterization of pseudo-compact spaces*, Proc. Japan Acad., Vol. 33 (1957), 320-322.
- [8] ISEKI, K.: *On weakly compact and countably compact topological spaces*, Proc. Japan Acad., Vol. 33 (1957), 323-324.
- [9] KASAHARA, S.: *Boundness of semi-continuous finite real functions*, Proc. Japan Acad., Vol. 33 (1957), 183-186.
- [10] KASAHARA, S.: *On weakly compact regular spaces II*, Proc. Japan Acad., Vol. 33 (1957), 255-259.
- [11] MARDESIC, S. et PAPIC, P.: *Sur les espaces dont toute transformation réelle continue est bornée*, Glasnik Matematičko-Fizicki i Astronomski (II), Vol. 10 (1955), 225-232.
- [12] RODRÍGUEZ-SALINAS, B.: *Existencia de máximo de funciones reales continuas en espacios casi numerablemente compactos*, Annali di Mat. Pura ed Appl., (IV) Vol. LVI (1961), 375-413.

⁽⁴⁾ Después de redactar este trabajo nos ha llegado la obra siguiente en donde se resuelve este problema: GILLMAN, L. and M. JERISON, *Rings of Continuous Functions*. Princeton, Van Nostrand Company, Inc., 1960, pág. 135.

ACOTACIONES DE MOMENTOS

p o r

J. OCHOA MÉRIDA

El método que vamos a emplear para hallar cotas de momentos de un orden cualquiera, fue utilizado ya en un caso particular (*), consiste en lo siguiente: Dada una distribución bidimensional discreta por $P(\xi = x_i, \eta = y_j) = p_{i,j}$, tomemos unos ejes coordenados y consideremos las x_i, y_j como las coordenadas de un punto $A_{i,j}$ del plano. Representemos en el plano la nube de puntos $A_{i,j}$. Sea $f(x, y) = 0$, la ecuación de una curva algébrica tal que $f(x_i, y_j)$ tenga signo constante, p. ej. $f(x_i, y_j) > 0$, para todos los i, j posibles. Como $p_{i,j} > 0$ también $f(x_i, y_j) \cdot p_{i,j} > 0$ y, como consecuencia,

$$\sum f(x_i, y_j) \cdot p_{i,j} > 0 \quad (1)$$

Por ser $f(x, y) = 0$ algébrica, la esperanza matemática de $f(\xi, \eta)$ será igual a un polinomio lineal entre momentos de distintos órdenes, y la relación (1) nos permite acotar uno de ellos en función de los restantes.

A continuación, nos proponemos hallar, mediante el método descrito, cotas superiores e inferiores de los momentos de una distribución lineal.

MOMENTOS DE ORDEN PAR

Cota superior. — Supondremos conocidos los valores extremos de la variable x_1 y x_n , con $x_1 < x_n$, así como la media de la distribución que será $m_1 = 0$. La curva algébrica será

$$y = P(x) \quad (2)$$

en donde

$$P(X) = X^{2k} - \frac{x_n^{2k} - x_1^{2k}}{x_n - x_1} X + \frac{x_n^{2k-1} - x_1^{2k-1}}{x_n - x_1} x_n x_1 \quad (3)$$

$P(x) = 0$, no tiene más raíces reales que las $x = x_1, x = x_n$, luego $P(x_i) \leq 0$ para los puntos de (x_1, x_n)

$$E [P(\xi)] = m_{2k} + \frac{x_n^{2k-1} - x_1^{2k-1}}{x_n - x_1} \cdot x_1 x_n \leq 0 \quad (4)$$

de donde se deduce $m_{2k} \leq -x_1 x_n \frac{x_n^{2k-1} - x_1^{2k-1}}{x_n - x_1}$ (5)

(*) Acotaciones de la Varianza, Euclides. Nov. 1956.

la cota anterior es accesible y por tanto imposible de mejorar. Dando en (5) a k los valores 1 y 2 se obtiene:

$$m_2 \leq -x_1 x_n \quad (6)$$

$$m_4 \leq -x_1 x_n (x_n^2 + x_1 x_n + x_1^2) \quad (7)$$

Cota inferior. — En este caso supondremos conocidos los valores x_1, x_n , las probabilidades $P(\xi = x_1) = p_1, P(\xi = x_n) = p_n$ y la media $m_i = 0$ de la distribución.

Hallemos el mínimo de la curva $y = P(x)$ siendo $P(x)$ el polinomio dado por (3). $P(x) = 0$ tiene como única raíz real la

$$x = \sqrt[2k-1]{\frac{x_n^{2k} - x_1^{2k}}{(x_n - x_1)^{2k}}} \text{ el mínimo de } y \text{ será}$$

$$y = x_1 x_n \frac{x_n^{2k-1} - x_1^{2k-1}}{x_n - x_1} + \frac{x_n^{2k} - x_1^{2k}}{x_n - x_1} \cdot \sqrt[2k-1]{\frac{x_n^{2k} - x_1^{2k}}{(x_n - x_1)^{2k}}} \left(\frac{1}{2k} - 1 \right)$$

Es evidente, que de todas las distribuciones que cumplan las hipótesis iniciales $P(\xi = x_1) = p_1, P(\xi = x_n) = p_n$, la que hace mínima $E[P(\xi)]$ es la definida del siguiente modo: $P(\xi = x_1) = p_1, P(\xi = x_n) = p_n$,

$$P \left[\xi = \sqrt[2k-1]{\frac{x_n^{2k} - x_1^{2k}}{(x_n - x_1)^{2k}}} \right] = 1 - p_1 - p_n$$

para esta distribución:

$$H = E'[P(\xi)] =$$

$$= (1 - p_1 - p_n) \left[x_1 x_n \frac{x_n^{2k-1} - x_1^{2k-1}}{x_n - x_1} + \frac{x_n^{2k} - x_1^{2k}}{x_n - x_1} \cdot \sqrt[2k-1]{\frac{x_n^{2k} - x_1^{2k}}{(x_n - x_1)^{2k}}} \left(\frac{1}{2k} - 1 \right) \right]$$

luego para cualquier distribución que cumpla la totalidad de las hipótesis iniciales, se verificará

$$E[P(\xi)] = m_{2k} + x_1 x_n \frac{x_n^{2k-1} - x_1^{2k-1}}{x_n - x_1} > H$$

de donde se deduce

$$m_{2k} > - (p_1 + p_n) \frac{x_n^{2k-1} - x_1^{2k-1}}{x_n - x_1} x_1 x_n + (1 - p_1 - p_n) \frac{x_n^{2k} - x_1^{2k}}{x_n - x_1} \cdot \sqrt[2k-1]{\frac{x_n^{2k} - x_1^{2k}}{(x_n - x_1)^{2k}}} \left(\frac{1}{2k} - 1 \right) \quad (8)$$

haciendo en (8) $k = 1$ resulta $m_{2k} > \frac{1}{4} [(p_1 + p_n)(x_1 - x_n)^2 - (x_1 + x_n)^2]$

MOMENTOS DE ORDEN IMPAR

Cota inferior. — Supondremos conocidos, el extremo x_1 , la media $m_1 = 0$ y la varianza m_2 de la distribución. La curva algébrica será la $y = P(x)$ con

$$P(X) = X^{2k+1} + \frac{x_1(z^{2k} - x_1^{2k}) - 2kz^{2k}(z - x_1)}{(z - x_1)^2} X^2 + \left[\frac{z(2x_1^{2k+1} - x_1^2 z^{2k-1} - z^{2k+1})}{(z - x_1)^2} + \right. \\ \left. + \frac{2kz^{2k}(z^2 - x_1^2)}{(z - x_1)^2} \right] X + \frac{z^2 x_1 [z^{2k} - x_1^{2k} + 2kz^{2k-1}(x_1 - z)]}{(z - x_1)^2} \quad (9)$$

la ecuación $P(x) = 0$ tiene como únicas raíces reales las $x = x_1$ simple y la $x = z$ doble, por tanto $P(x_i) \geq 0$ para todo x_i de (x_1, x_n) y por consiguiente $E[P(\xi)] \geq 0$, de donde se deduce $m_{2k+1} > C$ (9)

$$C = \frac{-1}{(z - x_1)^2} \{ [x_1(z^{2k} - x_1^{2k}) + 2kz^{2k}(x_1 - z)] m_2 + z^2 x_1 [z^{2k} - x_1^{2k} + 2kz^{2k-1}(x_1 - z)] \} \quad (10)$$

como C depende del parámetro z , convendrá hallar el máximo de C cuando z varía.

$$\frac{dC}{dz} = \frac{1}{(z - x_1)^3} [2x_1(z^{2k} - x_1^{2k}) + 4k^2 z^{2k-1} \cdot (x_1 - z)^2 + 2k(x_1^2 - z^2)z^{2k-1}] \cdot (m_2 + x_1 z) \quad (11)$$

que se puede escribir en la forma $\frac{dC}{dz} = M \cdot (m_2 + x_1 z)$.

$M = 0$ carece de raíces reales distintas de la $z = x_1$, que es triple, pues $\frac{dM}{dz} = (z - x_1)^2 \cdot z^{2k-2}$ es siempre positiva o nula, y $M = 0$ por tanto no puede tener ninguna raíz real distinta de la $z = x_1$. El máximo de C tiene lugar, por tanto, para $z = -\frac{m_2}{x_1}$ (12). Sustituyendo el valor de z dado por (12) en (10) y (9)

$$m_{2k+1} \geq \frac{-m_2}{x_1^{2k-1}(m_2 + x_1^2)} \cdot (m_2^{2k} - x_1^{4k}) \quad (13)$$

haciendo en (13) $k = 1$, resulta

$$m_3 \geq m_2 x_1 - \frac{m_2^2}{x_1} \quad (14)$$

Cota superior. — Sin más que cambiar en (13) y (14) las x_1 por x_n se obtienen las

$$m_{2k+1} \leq \frac{-m_2}{x_n^{2k-1}(m_2 + x_n^2)} \cdot (m_2^{2k} - x_n^{4k}) \quad (15)$$

$$m_3 \leq m_2 x_n - \frac{m_2^2}{x_n} \quad (16)$$

SOBRE FORMALIZACION DE PARADOJAS LOGICAS

p o r

PEDRO PI CALLEJA

Es bien sabido que la cuestión a que se refieren las llamadas antinomias de la lógica es tan antigua como el mundo civilizado, pues en nuestra civilización occidental, ya los griegos clásicos se ocuparon de ellas, quienes quizás las heredaron de civilizaciones anteriores. Y no son muy distintas sus versiones modernas de la del mentiroso cretense que al decir "yo miento", ¿miente o bien dice la verdad? Su raíz está, como decía H. POINCARÉ, en las proposiciones que podríamos llamar autopredicativas.

Pero así como para los antiguos la cuestión fue un medio de disputa para los sofistas, entre los modernos y particularmente aplicada a la teoría de conjuntos, creada por G. CANTOR en el siglo pasado, ha sido incentivo para el progreso de la Lógica matemática (véase por ejemplo, la *Crítica del razonamiento matemático* de S. C. KLEENE en *Introduction to Metamathematics*, Cap. III, North Holland, Amsterdam, 1952).

Recordando como se formaliza y soluciona en las modernas teorías lógicas la llamada paradoja de B. RUSSELL (introducida por éste en *The principles of mathematics*, Cambridge, 1903) sobre conjuntos que puedan o no considerarse como elementos de sí mismos, considero en este trabajo la formalización de la que llamé "contraparadoja de RUSSELL" (P. PI CALLEJA: *El tercero incluido en la contraparadoja de RUSSELL*, *Mathematica Notae*, 9, págs. 152-154), en nota cuyo interés acaso se justifica por los comentarios de E. WITT (*Zblt. für Math.*, 39, p. 244:1951), de H. B. CURRY (*Math. Rev.*, 13, p. 5, I-1952) y de B. LEVI (*A propósito de la nota del Dr. PI CALLEJA. Sobre paradojas lógicas y principio del Tertium Non Datur*, *Math. Notae*, 9, pgs. 155-159).

También trato aquí de la formalización de la llamada paradoja de MIGUEL DE CERVANTES (*Don Quijote de la Mancha*, Cap. LI, 1615), siguiendo sugerencias de A. CHURCH (*Introduction to Mathematical Logic*, Vol. I, p. 105, Princeton, 1956).

Mediante una objetivación ya considerada por F. GONSETH, la paradoja de RUSSELL se hace más asequible en la siguiente forma de análogo contenido lógico:

Llamemos *biblioteca* al conjunto bien definido de *catálogos* encuadrados que se obtiene agregando a los contenidos en una determinada habitación otro X formado en el momento. Entonces tendrá sentido preciso hablar de *todos* los catálogos de esa biblioteca, una vez asegurada la existencia de X . Supongamos además que a cada catálogo corresponda biuní-

vocamente un título grabado en sus tapas y apliquemos la siguiente clasificación: a) Si el catálogo reproduce su título impreso en su interior, lo llamamos *autocitado*; b) Si el catálogo no reproduce su título en su interior, lo llamamos *no-autocitado*.

Si llamamos *catálogo rojo* al que tiene sus tapas de este color, ninguna elucubración lógica sobre predicabilidad impedirá sea posible considerar formado el catálogo X por uno R en cuyo interior figuren impresos exclusivamente los títulos de *todos* los catálogos rojos de la biblioteca, incluyendo o excluyendo el del mismo $X=R$ según lo formemos o no de tapas rojas.

Sin embargo, en caso parecidamente análogo, se da la paradoja de RUSSELL de ser imposible encontrar en la biblioteca o formar el catálogo $X=N$, tal que en su interior figuren impresos exclusivamente los títulos de *todos* los catálogos *no-autocitados* de dicha biblioteca, pues si contiene el título del mismo catálogo N , éste será autocitado y no debe figurar, mientras que si el título no figura en su interior, dicho catálogo N será no-autocitado, por lo que su título hubiese debido estar impreso en su interior.

Otra amena objetivación de la anterior paradoja consiste en considerar un barrio de casas, cada una de las cuales tiene un distinto encargado a quien se prohíbe habitar la casa de la cual es encargado. Si ahora se manda que *todos* los encargados de las casas del barrio se concentren habitando una misma casa, no se podrá saber dónde deberá habitar el encargado de esta última casa de los encargados.

Sin embargo, el conflicto en uno y otro caso no es lógico, sino extralógico. La lógica se ocupa exclusivamente de la forma de los razonamientos, estableciendo las reglas por las cuales proposiciones oportunamente encañadas por relaciones de interdependencia deben incluirse en una determinada tabla de verdad, por ejemplo, para la lógica bivalente, entre los dos valores de verdad o falsedad. Pero aunque trate de su transformación, no pertenece a ella la formación de juicios, pues la decisión inicial de verdad o de falsedad depende de la interpretación concreta que se dé a la teoría lógica, interviniendo en ella la intuición o la experiencia, a veces el albedrío mediante un convenio arbitrario.

Claro está que la lógica se preocupa de justificar la existencia de sistemas de proposiciones no contradictorias, es decir, que las reglas que se admitan de la lógica no incluyan por sí mismas lo absurdo. Este es el problema de la decisión ("Entscheidungsproblem") de HILBERT, uno de los fines principales de sus *Grundlagen* (D. HILBERT y P. BERNAYS: *Grundlagen der Mathematik*, 2 vols., Springer, Berlín, 1934), sin que en ellos se alcanzase la respuesta definitiva.

En el caso de las objetivaciones citadas anteriormente, la conclusión obtenida es la forzosa inexistencia del catálogo N de *todos* los catálogos no-autocitados o la imposibilidad de albergar en una misma casa a *todos* los encargados de las casas del barrio no habitables por ellos. Son ejemplos de conjuntos mal definidos, según afortunada expresión de J. REY PASTOR (*Elementos de la Teoría de Funciones*, p. 331, Madrid, 1947).

En distintas formalizaciones lógicas de la teoría de conjuntos, queda también naturalmente solucionada la paradoja de RUSSELL. Tomemos como

ejemplo, ya la formalización de ZERMELO-SKOLEM-FRAENKEL contenida en la obra de A. FRAENKEL e Y. BAR-HILLEL: *Foundations of set theory* (North-Holland, Amsterdam, 1958) o más didácticamente en A. FRAENKEL: *Abstract set theory* (North-Holland, Amsterdam, 1961) o en P. R. HALMOS: *Naive Set Theory* (Van Nostrand, 1960), ya la formalización contenida en el tratado de N. BOURBAKI: *Théorie des ensembles* (Caps. I y II, Hermann, París, 1954) con descripción previa de la matemática formal basada en los axiomas de P. BERNAYS.

Es característico de la formalización axiomática citada primeramente el axioma de especificación (o "Aussonderungsaxiom"), en donde a todo conjunto G (género próximo) y a toda condición $p(x)$ (diferencia específica) corresponde un conjunto C cuyos elementos son los de G para los cuales se verifica $p(x)$, es decir: $C = \{x \in G \text{ tal que } p(x)\}$.

Entonces, para el conjunto $N = \{x \in G \text{ tal que } x \notin x\}$ resulta que $N \notin G$, pues si $N \in G$ llegamos a un absurdo: en efecto, de $N \in N$ se deduce que se cumple $p(x)$, es decir que $N \notin N$, y del mismo modo, de $N \notin N$ se deduce que no se cumple $p(x)$, es decir que $N \in N$, y en todo caso obtenemos una contradicción. Así, pues, nada contiene todo, es decir, no existe la totalidad discursiva.

En la formalización de BOURBAKI, después de los axiomas implícitos de la lógica y del axioma de extensionalidad, se introduce como teorema el siguiente criterio deductivo: Sea R una relación, x una letra, y una letra distinta de x que no figura en R ; entonces la relación

$$(x) [(x \in y) \Leftrightarrow R]$$

es unívoca en y . Esto permite, si resulta teorema, establecer como *relación colectivizante* $\text{Coll}_x R$, la que por definición es

$$\text{Coll}_x R = (\exists y)(x) [(x \in y) \Leftrightarrow R],$$

que no contiene x . Con ello se puede introducir una constante auxiliar a , distinta de x y de las constantes de la teoría lógica considerada, que no figure en R , mediante el axioma $(x) [(x \in a) \Leftrightarrow R]$, definiendo $(x \in a) \Leftrightarrow R$, es decir, R es colectivizante en x si existe un conjunto a cuyos elementos sean precisamente los que tienen la propiedad R . Así resulta que mientras la relación $x \in y$ es colectivizante en R , no lo es $x \notin x$, es decir $\text{No Coll}_x(x \notin x)$ es un teorema. Pues si $x \notin x$ fuera colectivizante, introduciendo $(x) (x \notin x) \Leftrightarrow (x \in a)$ llegaríamos al absurdo $(a \notin a) \Leftrightarrow (a \in a)$.

Consideremos ahora nuestra contraparadoja de RUSSELL. La generalidad de los autores pasa por alto o acota no da lugar a antinomia alguna, el caso que corresponde a los catálogos autocitados en la primera objetivación vista. No obstante, es interesante examinar el "exceso de fortuna" que origina su consideración y su relación con el principio del tercero excluido. Este parece exigir que un par de condiciones contradictorias como las de catálogo autocitado o no-autocitado se atribuya en alternativa exclusiva, tanto a todo catálogo de los contenidos en la habitación, como al X formado en el momento. Pues bien, si queremos que $X = A$ sea un catálogo tal que en su interior figuren precisamente impresos los títulos de *todos* los catálogos

autocitados de la biblioteca, dicho $X = A$ tanto podrá considerarse catálogo autocitado (figurando su título impreso en su interior), como no-autocitado (no figurando su título impreso en su interior) y para resolver la cuestión no será decisivo el principio del tercero excluido. Si encargáramos a un escribiente (o a una máquina electrónica) la formación de A , ésta no podría ser automática en lógica bivalente, al poner al escribiente en el apuro de decidir si debe o no debe inscribir el título del mismo.

Para comprender intuitivamente la solución de esta paradoja, *limitemos* nuestra biblioteca a los catálogos ya existentes en la biblioteca (dejando de considerar el X que puede hacer impredicable la biblioteca). Entonces aun cuando podamos apartar todos los catálogos no-autocitados, el catálogo N antes definido, no podrá existir en la biblioteca y será ejemplo de *conjunto mal definido*, mientras que será posible encontrar en la biblioteca, tanto un catálogo no-autocitado A_n , como un catálogo autocitado A_s , en cuyo interior figuren impresos precisamente los títulos de todos los catálogos autocitados de la biblioteca; ambos tendrán el *mismo texto* que contendrá el título de A_s , pero no el de A_n . Así, para un catálogo ya existente, sea el A_n o el A_s , rige el principio del tercero excluido; sin embargo, este principio *no es constructivo* para formar el conjunto A de títulos que constituye el texto anterior. Empleando el sentido común, diríamos que nuestro escribiente había recibido una orden incompleta, pero este hecho está de acuerdo con la posición brouweriana o intuicionista en relación al principio del tercero excluido. En cambio, la limitación de considerar sólo una biblioteca ya existente, anterior al formalismo lógico que podemos aplicarle, está de acuerdo con la teoría de los tipos lógicos de RUSSELL, o con los axiomas de extensionalidad y de especificación con que se construye la teoría de conjuntos.

Sea, en efecto, el conjunto $A = \{x \in G \text{ tal que } x \in x\}$. Ahora $A \in G$ no implica la contradicción dada por la conjunción $A \in A \wedge A \notin A$ antes vista, sino sólo la alternativa inclusiva $A \in A \vee A \notin A$, con lo que si \in es una relación dada previamente para definir A , dicha proposición $p(x): x \in x$, tanto si la cumple como si no la cumple A , será no contradictoria, pero ésta no podrá servir para definir el conjunto A , mediante el axioma de extensionalidad.

Y también podemos decir que aunque $x \in x$ parezca caso particular de la relación colectivizante $x \in y$ y en la axiomática de BOURBAKI (allí dice que y es una letra distinta de x), el axioma inductor

$$(x) [x \in a \Leftrightarrow x \in x] \quad \text{definiendo} \quad (x \in a) \Leftrightarrow (x \in x),$$

no cumple el axioma de extensionalidad y por tanto la relación

$$(x) [(x \in y) \Leftrightarrow (x \in x)]$$

no tiene por qué ser unívoca en y .

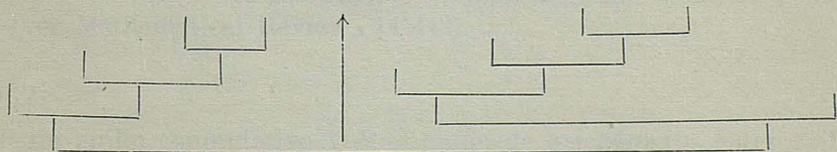
Ocupémonos finalmente de la famosa paradoja de CERVANTES, respecto a la cual no podemos quejarnos sea desdeñada en los modernos textos de lógica matemática. A ella hace referencia CHURCH en la obra citada, iniciando un camino para su formalización que modifiqué convenientemente para adaptarlo mejor a lo propuesto por CERVANTES.

Empleando palabras de éste para describir el caso sometido a juicio de Sancho Panza, Gobernador de Barataria, recordemos que: "Un caudaloso río dividía dos términos de un mismo señorío... y sobre este río estaba una puente, y al cabo de ella una horca y una como casa de audiencia, en la cual de ordinario había cuatro jueces que juzgaban por la ley que puso el dueño del río, de la puente y del señorío, que era de esta manera: Si alguno pasare por esta puente de una parte a ctra, ha de jurar primero a dónde y a qué va; y si jurare verdad, déjenle pasar, y si dijere mentira, muera por ello ahorcado en la horca que allí se muestra, sin remisión alguna. Sabida esta ley, ... sucedió, pues, que tomando juramento a un hombre, juró y dijo que para el juramento que hacía, que iba a morir en aquella horca que allí estaba, y no a otra cosa. Repararon los jueces en el juramento y dijeron: Si a este hombre le dejamos pasar libremente, mintió en su juramento, y conforme a la ley debe morir; y habiendo jurado verdad, por la misma ley debe ser libre".

Formalicemos en las siguientes proposiciones el caso propuesto respecto al hombre sujeto del mismo: p = cruza la puente; q = es ahorcado; r = es cierto el propósito jurado; s = la ley es obedecida.

Ahora bien, cualquiera que sea el valor de verdad y la interpretación concreta de las proposiciones p , q , r , s , resulta una tautología, es decir un teorema, la proposición compuesta siguiente, según el método de las tablas de verdad incluido en W. O. QUINE: *Mathematical Logic*, Cap. I, (Harvard, Cambridge, Mass., 1958):

	p	\wedge	$(r \Leftrightarrow p \wedge q)$	\Rightarrow	$:$	$[s \Rightarrow (q \Leftrightarrow p \wedge \text{no } r)]$	\Rightarrow	$\text{no } s$	
→ 1.	V	V	V	V	V	V	F	V	F
→ 2.	V	V	V	V	V	F	V	V	F
3.	V	F	F	F	V	V	V	V	V
4.	V	F	F	F	V	V	V	V	V
5.	V	F	V	F	V	V	V	F	F
6.	V	F	V	F	V	F	V	F	V
→ 7.	V	V	F	V	V	F	F	V	V
→ 8.	V	V	F	V	V	F	F	V	V
9.	F	F	V	F	F	F	V	F	F
10.	F	F	V	F	F	F	V	F	V
11.	F	F	F	V	F	F	V	F	F
12.	F	F	F	V	F	F	V	F	V
13.	F	F	V	F	F	F	V	F	F
14.	F	F	V	F	F	F	V	F	V
15.	F	F	F	V	F	F	V	F	F
16.	F	F	F	V	F	F	V	F	V



Si ahora damos por sentado que el hombre cruzó la puente $p \in V$ y juró el propósito dicho $(r \Leftrightarrow p \wedge q) \in V$ considerados como constantes, estaremos en los casos 1, 2, 7 y 8 de la tabla (modus ponens). Los casos 1 y 2 corresponden a la supuesta determinación de los jueces de ahorcar al hombre y en ninguna de ambas la ley puede ser cumplida, pues $s \Rightarrow$ da respectivamente los valores V F, F V. Los casos 7 y 8 corresponden a la supuesta determinación de los jueces de no ahorcar al hombre y en ninguna de ambas tampoco la ley puede ser cumplida, pues $s \Rightarrow$ vuelve a dar respectivamente los valores V F, F V.

¿Qué hacer? Sólo alabar, como dice R. RODRÍGUEZ ANNONI en su ameno libro *Al margen de la clase* (Librería General, Zaragoza, 1959; p. 141), la fidelidad de Sancho Panza al cristiano y cabal concepto que Don Quijote le diera al sentenciar, primero cazarmente y luego misericordiosamente:

—“Digo yo, pues, agora, replicó Sancho, que deste hombre, aquella parte que juró verdad la dejen pasar, y la que dijo mentira la ahorquen; y desta manera se cumplirá al pie de la letra la condición del pasaje”.

—“Pues, señor Gobernador, replicó el preguntador, será necesario que el tal hombre se divida en partes, mentirosa y verdadera, y si se divide, por fuerza ha de morir; y así, no se consigue cosa alguna de lo que la ley pide, y es de necesidad expresa que se cumpla con ella.”

—“Venid acá, señor buen hombre, respondió Sancho; este pasajero que decís, o yo soy un porro, o él tiene la misma razón para morir que para vivir y pasar la puente; porque si la verdad le salva, la mentira le condena igualmente; y siendo eso así como lo es, soy de parecer que digáis a esos señores que a mí os enviaron, que pues están en un fil las razones de condenarle o absolverle, que le dejen pasar libremente, pues siempre es alabado más el hacer bien que mal; y esto le diera firmado en mi nombre, si supiera mejor firmar; y yo en este caso no he hablado de mí, sino que se me vino a la memoria un precepto, entre otros muchos, que me dio mi amo don Quijote, antes que viniese a ser gobernador de esta ínsula, que fue, que cuando la justicia estuviese en duda, me decantase y acogiese a la misericordia; y ha querido Dios que agora se me acordase, por venir en este caso como de molde”.

INMERSION DE UN ANILLO CONMUTATIVO EN OTRO CON ELEMENTO UNIDAD

p o r

MIGUEL LAPLAZA

PRECEDENTES

El artículo de mayor extensión publicado sobre este tema es el trabajo de Bailey Brown y Neal H. Mc. Coy, *Ring with unit element wich contains a given ring* (*Duke Mathematical Journal*, volumen 13, págs. 9 a 20, año 1946). Usa como punto de partida, el mismo anillo de que se parte en esta comunicación, indicando allí que el primero que lo usó fue J. L. Dorrón en su trabajo, *Concerning adjunctions to algebras* (*Bulletin of the American Mathematical Society*, volumen 38, págs. 85 a 88; año 1932). El trabajo de Bailey Brown y Neal H. Mc Coy fue consultado después de la elaboración de esta comunicación —que se realizó sin ninguna consulta previa— y no ha habido tiempo material de examinarlo a fondo; los resultados comunes se alcanzan en el presente tratado por un camino más natural y mediante conceptos más sencillos.

El trabajo citado de J. L. Dorrón demuestra un teorema que coincide exactamente con nuestra proposición 1.

Siguiendo esta misma técnica, J. Szendrei, en su trabajo *On the extension of rings without divisors of zero* (reseñado en *Mathematical Review*, 12-1947), demuestra un teorema, que es un caso particular de la proposición 10. No se ha podido disponer del original de este trabajo, pero la reseña citada permite asegurar que la técnica de demostración ha sido diferente.

Una consecuencia interesante para este trabajo se encuentra en el artículo de Carl W. Kohls, *On the embedding of a generalized regular ring in a ring with identity* (ver *Mathematical Review*, 18-375); en las notas finales nos referiremos más detalladamente a este trabajo.

Una construcción similar a la de Dorrón, pero con otros fines, ha sido empleada por L. Rédei, en su trabajo, *Ringkonstruktionen durch schiefes Produkt* (ver *Mathematical Review*, 14-443).

DEFINICIONES

Sea R un anillo conmutativo y N el anillo de los números enteros. Designaremos a los elementos del anillo R con letras griegas. Consideremos

el anillo A , constituido por los elementos del conjunto $R \times N$ (producto cartesiano), con las operaciones

$$\begin{aligned}(\alpha, n) + (\beta, m) &= (\alpha + \beta, m + n); \\(\alpha, n) \times (\beta, m) &= (\alpha \beta + m \alpha + n \beta, m n).\end{aligned}$$

Se demuestra sin dificultad que A es un anillo conmutativo, con elemento unidad $(0,1)$. Los ideales de A se designarán con las primeras letras minúsculas del alfabeto latino. Normalmente se omitirá el signo de multiplicación en el producto de elementos del anillo A .

PROPOSICIÓN 1

El anillo A tiene un subanillo isomorfo al R ; todo elemento del anillo A puede descomponerse en la suma de un elemento de este subanillo y de un elemento de la forma $n(0,1)$, siendo n un número entero.

El isomorfismo se define: $\alpha \rightarrow (\alpha, 0)$.

Su comprobación es inmediata.

La segunda parte de la proposición es inmediata, tomando la definición usual de producto de un entero por un elemento de un anillo.

Corolario. — Todo anillo R admite una extensión con elemento unidad, tal que no existe ninguna otra extensión con elemento unidad que esté estrictamente contenida en la primera, si sus elementos unidad son los mismos.

PROPOSICIÓN 2

Si el anillo R es subanillo de un anillo R_i , que posee elemento unidad e_i , existe un ideal en A , a_i , tal que A/a_i es isomorfo al subanillo de R_i engendrado por los elementos de R y por e_i , subanillo que designaremos (R, e_i) .

Consideremos la correspondencia entre A y (R, e_i) , definida por:

$$(\alpha, n) \rightarrow \alpha + n e_i$$

Esta correspondencia es un homomorfismo:

$$\begin{aligned}(\alpha, n) \rightarrow \alpha + n e_i \quad \{ & (\alpha, n) + (\beta, m) = (\alpha + \beta, m + n) \rightarrow (\alpha + n e_i) + (\beta + m e_i) \\ (\beta, m) \rightarrow \beta + m e_i \quad \{ & (\alpha, n) (\beta, m) = (\alpha \beta + m \alpha + n \beta, m n) \rightarrow (\alpha + n e_i) (\beta + m e_i).\end{aligned}$$

Este homomorfismo es un homomorfismo *sobre* (R, e_i) , ya que todo elemento de (R, e_i) es de la forma $\alpha + n e_i$, y, por lo tanto, es siempre imagen de un elemento de A : (α, n) .

Por lo tanto:

$$(R, e_i) \simeq A/a_i$$

en que a_i es el núcleo de este homomorfismo, o sea

$$(\alpha, n) \in a_i \iff \alpha + n e_i = 0 \text{ en } R_i$$

PROPOSICIÓN 3

Existe un subconjunto C de A , que no es en general un ideal, ni un subanillo, que depende solamente de R , tal que el ideal a_i , definido en la proposición 2, está contenido en C para cualquier R_i .

Definimos C como el conjunto de elementos de A , que cumplen las dos condiciones siguientes:

I) Si $(\alpha, n) \in C \rightarrow (\alpha + n)R = 0$.

Entendiendo esto, en el sentido de que para todo elemento de R , la suma del producto de este elemento por α y del producto de este elemento por el entero n es el elemento nulo de R .

II) Si $n = 0 \rightarrow \alpha = 0$.

Veamos que $a_i \subseteq C$:

En primer lugar, ningún elemento de a_i es de la forma $(\alpha, 0)$, $\alpha \neq 0$, ya que entonces $\alpha = 0$ en R_i y, por tanto, $\alpha = 0$ en R . Así, todos los elementos de a_i cumplen la condición II.

Además, si $(\alpha, n) \in a_i \rightarrow \alpha + n e_i = 0 \rightarrow (\alpha + n e_i)R = 0 \rightarrow (\alpha + n)R = (\alpha + n e_i)R = 0$, luego todo elemento de a_i cumple asimismo la condición I.

PROPOSICIÓN 4

Si a es un ideal de A , contenido en el conjunto C , A/a es un anillo con elemento unidad, que contiene un subanillo R' isomorfo al R , y si e' es el elemento unidad de A/a , se verifica que $(R', e') = A/a$.

A/a posee elemento unidad, ya que A lo posee. Designemos por $\{(\alpha, n)\}$ el elemento de A/a determinado por (α, n) .

La correspondencia: $\alpha \rightarrow \{(\alpha, 0)\}$
es un isomorfismo:

$$\begin{aligned} \alpha \rightarrow \{(\alpha, 0)\} \quad \alpha + \beta &\rightarrow \{(\alpha + \beta, 0)\} = \{(\alpha, 0)\} + \{(\beta, 0)\} \\ \beta \rightarrow \{(\beta, 0)\} \quad \alpha \beta &\rightarrow \{(\alpha \beta, 0)\} = \{(\alpha, 0)\} \{(\beta, 0)\} \end{aligned}$$

Si

$$\alpha \rightarrow \{(\alpha, 0)\} = 0 \rightarrow (\alpha, 0) \in a \subset C \rightarrow \alpha = 0$$

Resulta inmediata la última parte, considerando que todo elemento de A/a puede descomponerse en la forma: $\{(\alpha, n)\} = \{(\alpha, 0)\} + n\{(0, 1)\}$.

PROPOSICIÓN 5

Si C contiene el elemento (α, n) , C contiene el ideal de A engendrado por el elemento (α, n) , o sea, $C \supset A(\alpha, n)$.

$$\text{Si } (\alpha, n) \in C \rightarrow \begin{cases} \text{I) } (\alpha + n)R = 0 \\ \text{II) } \alpha = 0 \quad \text{si } n = 0. \end{cases}$$

Todo elemento de la forma $(\beta, m) (\alpha, n)$ satisface a I) de la proposición 3:
 $(\beta, m) (\alpha, n) = [(\alpha + n) \beta + m \alpha, m n] = (m \alpha, m n)$

$$(m \alpha + m n) R = m (\alpha + n) R = 0.$$

Además, satisface a II), ya que:

$$\text{si } m n = 0 \rightarrow \text{ó } \begin{cases} n = 0 \rightarrow \alpha = 0 \rightarrow m \alpha = 0 \\ m = 0 \longrightarrow m \alpha = 0 \end{cases} \rightarrow m \alpha = 0.$$

PROPOSICIÓN 6

La condición necesaria y suficiente para que el conjunto de los ideales de A contenidos en C se reduzca al ideal nulo, es que C se reduzca al conjunto constituido por el elemento nulo de A : $(0, 0)$.

La proposición 5 muestra que la condición es necesaria; es inmediato que la condición es suficiente.

PROPOSICIÓN 7

Un anillo admite una inclusión canónica estricta en otro con elemento unidad, si y sólo si C se reduce al conjunto constituido por el elemento nulo de A .

Diremos que un anillo admite una inclusión canónica estricta en otro anillo R' con elemento unidad e' , si el subanillo de R' engendrado por el subanillo isomorfo a R en R' y por e' , es único salvo isomorfismos, y este anillo contiene estrictamente a R (o a sus isomorfos).

Si C se reduce al conjunto constituido por el elemento nulo de A , la proposición 1 muestra que existe un anillo con unidad que lo incluye, y las proposiciones 2 y 6 demuestran —junto con las hipótesis— que todas las inclusiones son isomorfas.

Si existe una inclusión canónica en sentido estricto, o sea que si el elemento unidad no pertenece ya a R , el conjunto C debe reducirse al elemento nulo, pues en caso contrario, la proposición 4 nos muestra que habría al menos otra inclusión canónica además de A .

PROPOSICIÓN 8

Todo ideal de A , contenido en C es un ideal principal.

Sea b un ideal de A , contenido en C ; consideremos el conjunto P de números enteros n , tales que exista un α , de modo que $(\alpha, n) \in P$.

P es un ideal en el anillo de los números enteros:

si

$$\left. \begin{array}{l} n \in P, (\alpha, n) \in b \\ m \in P, (\beta, m) \in b \end{array} \right\} \rightarrow (\alpha - \beta, n - m) = (\alpha, n) - (\beta, m) \in b \rightarrow n - m \in P,$$

si p es un número entero cualquiera:

$$(p \alpha, p n) = (0, p) (\alpha, n) \in P b \rightarrow p n \in P$$

Si P es un ideal en el anillo de los números enteros, es un ideal principal, y por tanto existe un número n_0 , tal que todo elemento de b es de la forma $(\alpha, m n_0)$.

Como n_0 pertenece a P , existe un α tal que $(\alpha, n_0) \in b$.

Veamos que:

$$b = A(\alpha, n_0)$$

En efecto: si

$$(\beta, p) \in b \rightarrow (\beta, p) = (\beta, m n_0)$$

y como

$$(m \alpha, m n_0) = (0, m) (\alpha, n_0) \in b$$

se deduce que

$$(m \alpha, m n_0) - (\beta, m n_0) = (m \alpha - \beta, 0) \in b \subset C$$

y por lo tanto:

$$\beta - m \alpha = 0 \rightarrow \beta = m \alpha \rightarrow (\beta, p) = (0, m) (\alpha, n_0)$$

PROPOSICIÓN 9

Si C es un ideal diferente del ideal nulo en A , el anulador de R en R se reduce al elemento nulo. Si el anulador de R se reduce al elemento nulo, C es un ideal en A .

Veamos la primera parte de la proposición:

Sea

$$C = A(\alpha, n), \quad n \neq 0$$

si $\beta R = 0 \rightarrow (\beta + \alpha, n) \in C$ ya que

$$I) (\beta + \alpha + n) R = \beta R + (\alpha + n) R = 0$$

$$II) n \neq 0$$

y siendo C un ideal: $(\beta + \alpha, n) - (\alpha, n) = (\beta, 0) \in C \rightarrow \beta = 0$.

Veamos la segunda parte: Si el anulador de R en R se reduce al elemento nulo, las condiciones I) y II) que deben cumplir los elementos de C se reducen a la I), ya que en este caso II) se deduce de I).

O, sea que en este caso:

$$(\alpha, n) \in C \Leftrightarrow (\alpha + n) R = 0$$

para cualquier $(\beta, m) \in A$, $(\alpha, n) (\beta, m) = (m \alpha, m n)$

y $(m \alpha, m n) R = m (\alpha + n) R = 0$

si $(\beta, m) \in C$; $(\beta + m) R = 0$

y $[(\alpha - \beta) + (m - n)] R = (\alpha + n) R - (\beta + m) R = 0$.

PROPOSICIÓN 10

Si R no admite una inclusión canónica estricta en un anillo con elemento unidad, se pueden hallar una infinidad de anillos R_i , con elemento unidad e_i , que incluyen al R , y tales que (R, e_i) no es isomorfo a (R, e_j) para

i diferente de j . (El sentido que debe darse al R que está dentro de los paréntesis es el conjunto de elementos del anillo isomorfo al R que está incluido en cada R_i).

La proposición 7 demuestra que C contiene al menos un ideal de A , que según la proposición 8 será del tipo $A(\alpha, n)$, $n \neq 0$.

El ideal del tipo $A(\alpha n_j, n n_j)$ está incluido estrictamente en el ideal $A(\alpha, n)$ para $n_j > 1$ y por tanto $A(\alpha n_j, n n_j) \subset A(\alpha, n) \subset C$.

Hagamos $R_i = A/A(\alpha n_j, n n_j)$

si

$$\begin{aligned} R_i &\cong R_j \rightarrow A/A(\alpha n_j, n n_j) \cong A/A(\alpha n_i, n n_i) \rightarrow \\ &\rightarrow A(\alpha n_j, n n_j) = A(\alpha n_i, n n_i) \rightarrow (n_i \alpha, n_i n) = (n_j \alpha, n_j n) (\beta, x) = \\ &= (x n_j \alpha, x n n_j) \rightarrow n_i = x n_j \end{aligned}$$

y análogamente

$$n_j = y n_i \rightarrow x y = 1; \rightarrow x = \pm 1$$

y siendo

$$n_i > 0, \quad n_j > 0 \rightarrow x = y = 1 \rightarrow n_i = n_j.$$

PROPOSICIÓN 11

Si el anulador de R en R es el elemento nulo, existe una sola extensión mínima (salvo isomorfismos) con elemento unidad, tal que el anulador de R en esa extensión sea el elemento nulo.

Existe una extensión que cumple estas condiciones que es: A/C , ya que según la proposición 9, C es un ideal de A ; además si para todo elemento $\beta \in R$, $\{(\alpha, n)\} \{(\beta, 0)\} = \{(\alpha \beta + \beta n, 0)\} = 0 \rightarrow (\alpha \beta + n \beta, 0) \in C \rightarrow \rightarrow \alpha \beta + n \beta = 0 \rightarrow (\alpha + n)R = 0 \rightarrow (\alpha, n) \in C \rightarrow \{(\alpha, n)\} = 0$.

Una extensión de este tipo es única salvo isomorfismos: en efecto, sea

$$(R, e) \cong A/a_i \rightarrow a_i \subseteq C; \quad \text{si } (\alpha, n) \in C$$

para todo elemento β de R , $(\alpha, n) (\beta, 0) = (0, 0) \rightarrow$

$$\rightarrow \{(\alpha, n)\} \{(\beta, 0)\} = 0$$

y siendo el anulador de R en (R, e) el elemento nulo, $(\alpha, n) \in a_i$

y por tanto $C \subseteq a_i$ y de aquí se deduce que $C = a_i$

PROPOSICIÓN 12

R no tiene divisores de cero si y sólo si C es un ideal primo, lo que es igual a decir que A/C es un dominio de integridad.

Si C es un ideal primo, A/C es un dominio de integridad, R es isomorfo a un subanillo de A/C —proposición 4— y por tanto no puede tener divisores de cero.

Si R no tiene divisores de cero, el anulador de R en R se reduce al elemento nulo, y por lo tanto —proposición 11— C es un ideal. Veamos que es un ideal primo:

Supongamos que $(\beta, m)(\gamma, p) = (\gamma\beta + m\gamma + p\beta, m p) \in C$
 si $(\beta, m) \notin C$; $(\gamma, p) \notin C$

existen unos elementos de R , ε, η , tales que $(\beta + m)\varepsilon \neq 0$; $(\gamma + p)\eta \neq 0$, y siendo R dominio de integridad $(\gamma\beta + m\gamma + p\beta + m p)\varepsilon\eta = [(\beta + m)\varepsilon][(r + p)\eta] \neq 0$,

luego, (β, m) ó (γ, p) pertenece a C .

PROPOSICIÓN 13

Si R no tiene divisores de cero, existe una extensión mínima única, salvo isomorfismos, de R que posee elemento unidad y es dominio de integridad.

La proposición 11 nos dice que si existe, esta extensión es única y es isomorfa a A/C ; la proposición 12 asegura que A/C cumple las condiciones exigidas.

PROPOSICIÓN 14

R posee elemento unidad, si y sólo si C es un ideal en A , del tipo $A(\alpha, 1)$.

Si $C = A(\alpha, 1)$, el elemento de R $e = -\alpha$ es un elemento unidad, ya que para cualquier elemento β de R : $(\alpha + 1)\beta = 0 \rightarrow \beta = -\beta\alpha = e\beta$.

Si R tiene elemento unidad, el anulador de R en R se reduce al elemento nulo, y según la proposición 9, $C = A(\alpha, n)$, $n \geq 1$.

Si e es el elemento unidad de R , $(-e, 1) \in C$, luego $(-e, 1) = (\alpha, n)(\beta, m)$ y debe ser $nm = 1$, y por lo tanto $n = 1$, pero $(-e, 1) \in C$; $(\alpha, 1) \in C$ luego $(-e, 1) - (\alpha, 1) = (-\alpha - e, 0) \in C \rightarrow -\alpha - e = 0 \rightarrow \alpha = -e$ y por lo tanto $C = (-e, 1)A$.

NOTAS FINALES

El trabajo que queda por efectuar es encontrar las propiedades que se transmiten de R a A y que son invariantes en homomorfismos; estas propiedades serán generales de todas las extensiones mínimas de R con elemento unidad.

Carl W. Kohls (*On the embedding of a generalized regular ring in a ring with identity*, ver *Mathematical Review*, 18-375) ha encontrado que la regularidad de R en sentido de von Neumann es condición necesaria y suficiente de la regularidad de un anillo similar al A .

La sencilla estructura del anillo A respecto al R , parece indicar que este estudio no resultará difícil, si bien no hay seguridad de que se conserven muchas propiedades.

SOBRE EL PRINCIPIO DE SAINT-VENANT EN LAS VIGAS

p o r

A. DOU MÁS DE XEXAS

Sea R un dominio acotado y cerrado del plano $(O; x, y)$, sea O el centro de gravedad de R y sea la viga:

$$V_l = (\bar{x} \mid (x_1, x_2) \in R, -l \leq x \leq l)$$

donde:

$$\bar{x} = (x_1, x_2, x_3) = (x, y, x_3) \quad (1)$$

y análogamente V_∞ . Se supone l suficientemente grande respecto del diámetro de R .

Un tensor de esfuerzos: $\tau = (\tau_{ik})$, $i, k = 1, 2, 3$, es una solución en V_l del sistema de nueve ecuaciones reducibles a seis:

$$\tau_{ik,k} = -F_i, \quad k = 1, 2, 3; \quad i = 1, 2, 3; \quad \tau_{ik} = \tau_{ki} \quad (2)$$

$$\Delta \tau_{ik} - (1/l + \sigma) \tau_{il,ik} = \delta_{ik} (-\sigma/l - \sigma) \operatorname{div} F - (F_{i,k} + F_{k,i}) \quad (3)$$

Las condiciones de contorno son: carencia de fuerzas superficiales en la superficie lateral de V_l , y si l es finito, se supone que las cargas en las bases del cilindro son iguales y opuestas:

$$-\tau_{33}(x, y, -l) = \tau_{33}(x, y, l) = g(x, y), \quad (x, y) \in R \quad (4)$$

Además, se supone que las fuerzas de volumen F satisfacen a:

$$F_{1,3} = F_{2,3} = F_3 = 0, \quad \bar{x} \in V_l \quad (5)$$

Introduzcamos el espacio G de funciones numéricas g definidas en R ,

$$G = \{g \mid \iint_R g(x, y) dx dy = \iint_R xg dx dy = \iint_R yg dx dy = 0, g \in C^\infty(V_l)\} \quad (6)$$

El principio de Saint-Venant dice lo siguiente: Si en una parte pequeña de la superficie de un sólido elástico, se aplican cargas superficiales en equilibrio estático, su influencia en puntos del sólido suficientemente alejados de la parte perturbada es despreciable.

En nuestro caso de la viga V_l , $l \neq \infty$, se supone que la parte perturbada la componen las bases del cilindro por igual, viniendo dada la carga perturbadora por una función

$$g(x, y), \quad (x, y) \in R, \quad g \in G, \quad (7)$$

y como puntos suficientemente alejados de las bases, tomaremos los de la sección central, $x_3 = 0$.

Supongamos que el contorno de R sea analítico y tomemos como espacio de tensores permisibles el $C^\infty(V)$, o sea,

$$\tau_{ik} \in C^\infty(V), \quad i, k = 1, 2, 3. \quad (8)$$

Entonces, una formulación matemática correcta del principio de Saint-Venant puede ser la siguiente:

“Dados arbitrariamente $F_j(x, y)$, $F_j \in C^\infty(R)$, $j = 1, 2$; dada arbitrariamente $g(x, y)$, $g \in G$; y dado arbitrariamente ε , $\varepsilon > 0$, existe L tal que para $l \geq L$ se tiene

$$\| \tau(x, y, 0) \| < \varepsilon, \quad (x, y) \in R.” \quad (9)$$

Se desconoce si este principio es verdadero o falso.

En un artículo que publicaremos próximamente, y cuyo resumen constituye el presente, se demuestran los dos resultados que siguen:

Sea τ el tensor de esfuerzos correspondiente a F_1, F_2 y a la carga en las bases $f(x, y)$, $f \in C^\infty(R)$. Sea ς el tensor de esfuerzos correspondiente a F y satisfaciendo las hipótesis de elasticidad plana,

$$u_{1,3}^\varsigma(x) = u_{2,3}^\varsigma(x) = u_3^\varsigma(x) = 0, \quad \bar{x} \in V \quad (10)$$

siendo u los desplazamientos correspondientes.

Sean,

$$\iint_R x(g - \varsigma) dx dy = a, \quad \iint_R y(g - \varsigma) dx dy = b, \quad \iint_R (g - \varsigma) dx dy = c. \quad (11)$$

Entonces, si el principio de Saint-Venant es verdadero, se tiene también que para todo ε , $\varepsilon > 0$, existe L tal que

$$\left\{ \begin{array}{l} | \tau_{33}(x, y, 0) - (\varsigma_{33}(x, y) + ax + by + c) | \\ | \tau_{ik}(x, y, 0) - \varsigma_{ik}(x, y) | < \varepsilon, \quad i, k = 1, 2, 3; \quad ik \neq 33, \\ \text{para todo } (x, y) \in R \quad \text{y} \quad l \geq L. \end{array} \right. \quad (12)$$

Recíprocamente, si se verifican las (12) también es verdadero el principio de Saint-Venant.

De este resultado se deduce como fácil corolario que en el enunciado del principio de Saint-Venant (9), puede suponerse $F_1 = F_2 = 0$, sin que varíe el alcance del principio.

He aquí otro resultado que da una propiedad del tensor de esfuerzos equivalente a la validez del principio de Saint-Venant.

Sean $F_1 = F_2 = 0$, sea $g \in G$ y sea τ el tensor de esfuerzos correspondientes a g y al sistema (2), (3) homogeneizado, o sea $F = 0$.

Entonces, si el principio de Saint-Venant es verdadero, se tiene también que para todo ε , $\varepsilon > 0$, existe L tal que,

$$\| \eta_{,33}(x, y, 0) \| < \varepsilon, \quad (x, y) \in R, \quad l \gg L,$$

y recíprocamente.

Probablemente, la mejor manera de frustrar el principio de Saint-Venant sería construyendo un contraejemplo, es decir, construyendo un tensor de esfuerzos en V_∞ , acotado, con $F = 0$ y condiciones de contorno también homogéneas, y que no fuese $\tau \equiv 0$. Recíprocamente, si se demostrase que tal tensor no existe, quedaría entonces demostrado el principio de Saint-Venant.

ESTUDIO SISTEMÁTICO SOBRE PRECIPITACIONES RÍTMICAS EMPLEANDO LA GELATINA COMO MEDIO DE DISPERSIÓN

P O R

DANIEL JIMÉNEZ MADURGA

I N T R O D U C C I O N

La naturaleza ofrece con profusión enorme, ejemplos de periodicidad rítmica; estos casos han llamado la atención de los investigadores y hombres de ciencia.

Los médicos, en la observación atenta del organismo humano, percibieron las distintas capas o estratos que presentan los "corpora amylacea" de los sistemas nerviosos centrales, pulmón, próstata, cálculos, tanto urinarios como biliares.

Los botánicos estudiaron la rica gama de configuraciones anulares y radiadas que exhiben los vegetales.

Geólogos y naturalistas los oolitos, las distintas coloraciones y veteados del ágata y la anhidrita de los yacimientos de sal Gema de Stassfurth.

Más aún: seres vivos como las bacterias del vinagre, las acetobacterias, forman depósitos distanciados, cuando se les coloca bajo determinadas condiciones en un gel de sílice. Seres vivos que en su misma nutrición y desarrollo adoptan una formación en capas de precipitación periódica.

A pesar de su espectacularidad, no hubieran entrado estos fenómenos en el campo de la investigación con la intensidad y profundidad con que se vienen desarrollando, de no haberse logrado reproducir en los Laboratorios con técnica perfecta.

Son varios los centenares de libros, artículos y notas publicados sobre estas materias.

Merece destacarse entre todas las publicaciones, la revista "Kolloiden Zeitschrift", que ha dado cabida en sus páginas a todos los mejores especialistas en este tema. Sus directores y colaboradores han notificado, mediante oportunas recensiones y referencias, todo lo que se escribía en las demás revistas, o se discutía en los coloquios y congresos acerca de las precipitaciones periódicas.

Los investigadores alemanes, en los Laboratorios de Coleidoquímica, son los que más han escrito sobre esta especie particular de precipitado. Existen también autores japoneses cuyos trabajos realizados principalmente en los Laboratorios de Físico-Química de Osaka, nos han llegado a través de las traducciones inglesas o francesas.

Otros muchos, en diversas nacionalidades, han contribuido al mejor conocimiento de este interesante fenómeno.

Las fechas en que aparecen estas publicaciones van desde el año 1892 hasta 1961¹.

El problema de las precipitaciones periódicas fue colocado en la órbita de la investigación, impulsado por Pringsheim².

Comenzó por emplear tubos en *U* llenos de gelatina. Por ambas ramas del tubo en *U* hacía penetrar soluciones de diferentes sales que al entrar en contacto reaccionaban determinando la formación de un precipitado, que lentamente iba creciendo en espesor. La dirección que tomaba el crecimiento era de la solución de sales de mayor peso molecular a las de menor peso molecular.

Había de transcurrir un año completo, antes de que viese la luz pública el primer estudio de E. Liesegang sobre un fenómeno que los científicos habían de vincular, próximamente, a su apallido³.

Fue el año 1892 cuando se publicaron sus primeras experiencias. El hecho de incorporar a la solución de gelatina, una de las sales, puede considerarse como una variante de gran importancia, ya que es aceptada generalmente por los autores.

Por estar incorporado, aunque no formando parte del mismo medio de difusión, se llama electrolito interno a la solución disuelta de antemano en la gelatina. Después se adiciona la solución de otra sal capaz de reaccionar y dar un precipitado y toma el nombre de electrolito externo.

En un principio se utilizó como electrolito interno el cloruro sódico al que se le iba adicionando nitrato de plata. Se ensayaron distintas concentraciones y proporciones entre ambos, hasta lograr demostrar que la profundidad de difusión no dependía de la concentración, sino de la naturaleza de los electrolitos empleados.

Hasta aquí todo transcurre dentro de lo que podríamos llamar interpretación obvia de los fenómenos experimentales.

Natural parece que cuando una sal difunde a través de un medio que contiene otra con la que es capaz de formar un precipitado, se forme éste de una manera continua, dando lugar a una zona de precipitado de mayor o menor amplitud, pero de tal manera que no ofrezca solución de continuidad.

Esa extensión gradual y uniforme se observa en muchos casos, sin embargo, si colocamos sobre una lámina de vidrio una delgada capa de gelatina en la que previamente se ha disuelto el dicromato potásico, la gelatina manipulada está lo suficientemente fluida para poder esparcirse con perfecta uniformidad en toda la placa. A continuación se añade una gota de nitrato de plata concentrado. Dicha gota de nitrato de plata va extendiéndose de tal manera, que al reaccionar con el dicromato potásico forma y se deposita un precipitado de cromato de plata. Pero este precipitado de cro-

1 Ostwald. *Wi. Zs. physik Chemie* 27, 265, 1892.

2 Pringsheim, N. Según ref. de Liesegang. *Jahrl. f. Wis. Botanik*. 1895.

3 Liesegang, R. E. *Chemische Reaktionen in Gallerten*. 1898.

mato de plata no se ha formado de manera continua, sino que ofrece alternancias espaciales, las cuales carecen de la sal producida por la reacción.

Llegan así a formarse numerosos anillos que resultan aproximadamente circulares e incluso se consigue obtener anillos circulares perfectos. Una modificación interesante consiste en colocar sobre la misma placa, con gelatina bien purificada, exenta de sales y dentro de un recipiente de elevado contenido en humedad, sendas gotas a relativa distancia entre sí, una de dicromato potásico y otra de nitrato de plata.

PARTE TEORICA

ANTECEDENTES HISTORICOS SOBRE PRECIPITADOS RITMICOS

Hace ya bastantes años que dejó de ser una curiosidad de Laboratorio o una novedad la obtención de precipitaciones rítmicas.

En la copiosa bibliografía que hemos tenido a mano y en nuestro propio trabajo, hemos podido disponer de unas 125 sustancias diferentes, las cuales presentaban ritmos definidos⁴.

No todas ellas aparecieron en medio gelatinoso; algunas han necesitado medios como el agar-agar, o el gel de sílice; en cambio otras no precisaron tan siquiera medios gelatinosos⁵.

- Aluminio:* presentó ritmos en forma de silicatos e hidróxido.
Plata — óxido, cloruro, bromuro, ioduro, nitrato, sulfato, arseniato, fosfato, pirofosfato, ferrocianuro, telurato, silicato y ferricianuro.
Arsénico — en forma de sulfuro.
Bario — sulfato, oxalato y bicromato.
Cadmio — sulfuro y pirofosfato.
Calcio — hidróxido, carbonato, fosfato.
Cerio: hidróxido, ácido cérico.
Cromo — en forma de hidróxido.
Cobalto — sulfuro, oxalato, cromato, ferrocianuro cobaltoso, ferrocianuro luteocobáltico, ferricianuro cobáltico.
Cobre — óxidos: cuproso y cúprico, ferrocianuro cúprico, ioduro, fosfato, pirofosfato, arseniato, oxalato, carbonato, cromato.
Estaño — en forma metálica.
Hierro — carbonato, azul de Turnbull, hidróxido, fosfato, arseniato.
Iodo — elemental.

Hidróxido de magnesio

- Manganeso* — sulfuro, fosfato, pirofosfato, cromato.
Mercurio — en forma metálica, cloruro básico, ferrocianuro, carbonato, sulfuro oxalato.
Níquel — en forma de sulfuro, ferricianuro.

4 Veil, S. Bull. Coc. Chim. France. 1950, 222.

5 Dreaper, Kollid. Z. 14-163, 1914. Ostwald. Wi. Kollid. Z. 40-144, 1926. Ghosh. J. J. Indian Chem. Sc. 7, 509, 1930...

- Plomo* — ioduro, iodato, hidróxido, bisulfato, cloruro, fluoruro, bromuro, carbonato, sulfuro, fosfato, oxalato, ferrocianuro, cromato, arseniato, acetato.
- Estroncio* — carbonato, oxalato.
- Talio* — ioduro y cromato.
- Thorio* — ferrocianuro y oxalato.

Arseniato de uranio

- Zinc* — cromato, pirofosfato, cloruro, sulfuro.

Wolfrato de zirconio

En el reino mineral, sobre todo, muchas reacciones de doble descomposición conducen a precipitaciones rítmicas, con sólo situar las sustancias reaccionantes en condiciones adecuadas.

Para lograr esas condiciones adecuadas favorables, se han empleado técnicas diferentes, manteniendo principios comunes.

Liesegang, E., reducía su técnica a la preparación de diversos medios gelatinosos impregnados de dicromato potásico, añadiendo después, sobre la placa, una gota de nitrato de plata concentrado⁶.

Hatscheck⁷ modificó ligeramente esa técnica empleando como medio de difusión la gelatina en la que iba disuelto un electrolito interno, que llenaba el tubo de ensayo sobre el cual se realizaba la experiencia. En la parte superior se ponía la solución del electrolito externo que reacciona.

Después de una labor prolongada se acumuló un acervo riquísimo de materiales. No todos ellos tuvieron lugar en la gelatina, debiendo emplearse el agar-agar o el gel de sílice. De estos últimos no nos ocuparemos y solamente haremos alguna alusión cuando lo creamos conveniente para aclaración de nuestro trabajo.

Existe una profunda divergencia en los sistemas empleados: distinto número de precipitados, distinta periodicidad en el ritmo, lo mismo que en los vacíos interzonas. El comportamiento es tan distinto, que llega hasta desaparecer la periodicidad.

Con el cromato de plomo se forman bandas si se trabaja en agar-agar, pero no en la gelatina.

El cromato de plata, por el contrario, forma las bandas en la gelatina y no en el agar-agar.

Okayas⁸ sumerge los tubos de ensayo (o más generalmente tubos capilares) en un recipiente que contiene la solución del electrolito externo; así queda la parte inferior del tubo en contacto con la disolución.

Ammon y Ammon⁹ empleó en sus trabajos hidróxido magnésico. En una serie de tubos de tamaño variado puso cloruro magnésico. La parte superior del tubo estaba llena de amoníaco concentrado. No empleó placas

6 Liesegang, E., Z. f. Chemie und Ind. der Kolloide. 1, 354, 1906.

7 Hatscheck, S., f. Chemie und Ind. der Kolloide. 2, 57, 1907.

8 Okaya, T., Proc. Physic. math. Soc. Japan, 19, 657, 1937.

9 Ammon. Kolloid. Z. 73, 204, 1935.

para obtener anillos de hidróxido de magnesio en difusión superficial, ya que no encontraba una adecuada solución para mantener una concentración determinada de electrolito externo. La naturaleza del amoníaco dificultaba el proceso de las placas. Para obtener resultados positivos, otros autores sintieron la necesidad de añadir tubitos estrechos a las placas (que adoptan la forma de un recipiente prismático) y llenarlos de hidróxido amónico teniendo siempre en cuenta que fuese el tamaño lo suficientemente grande para que permaneciese constante la concentración.

Mlle. Suzanne Veil¹⁰ aplicó la corriente eléctrica. Sobre las placas preparadas según las habituales técnicas, colocaba unos electrodos de plata. Penetraba una corriente de bajo potencial con preferencia de seis voltios. Sus anillos adoptaban formas características, aunque no llegaban a ser elipses perfectas.

También Okaya, T.¹¹ empleó la corriente eléctrica trabajando sobre tubos estrechos, estudiando particularmente el influjo de la diferencia de potencial en la formación de precipitados.

La adición de sustancias, bien al electrolito interno, bien al externo, introdujo algunas pequeñas modificaciones. Así Serb-Serbina¹² estableció dos categorías de cuerpos activos en orden a su actuación en las precipitaciones rítmicas:

a) Los que se disuelven molecularmente, como son los alcoholes, aminas, fenoles.

b) Coloides hidrófilos protectores, como la saponina y demás. Aquellos no modifican la forma cristalina del precipitado, aumentan el grado de dispersión, retrasan la formación de cristales, disminuyen la separación de los estratos. Los segundos, es decir, los coloides hidrófilos, modifican la formación de cristales.

Modernamente estos últimos años, investigadores de la Universidad India de Allahbad, principalmente Behari, Mathur y Sathieswar Gohosh¹³ han obtenido capas de precipitado de ritmo inverso o decreciente. Comienzan con una separación interzonas que va disminuyendo hasta aparecer numerosos precipitados, que prácticamente no ofrecen solución de continuidad.

TEORIA SOBRE LOS PRECIPITADOS RÍTMICOS

Cuando terminaba el siglo pasado y a menos de un lustro de distancia del descubrimiento de las precipitaciones periódicas Willhem Ostwald propuso la teoría que aun hoy se considera la mejor interpretación de los fenómenos explicados.

10 Veil S., C. R. 191, 611, 1930; 194, 454, 1932...

11 Okaya, T. 19, III, 1937. Proc. Physic. math. Soc. Japan.

12 Serb-Serbina, Kolloid. Z., 62, 79, 1933.

13 Mathur, B. y Ghosh, S., Kolloid. Z. 159, 143, 1958.

Según Willhem Ostwald, con anterioridad a la formación del precipitado, tiene existencia el cromato de plata en estado de sobresaturación¹⁴. La precipitación subsiguiente despojando de dicromato potásico toda la región próxima al anillo, a ambos lados del mismo, obliga al nitrato de plata, en su progresión a través de la gelatina, a recorrer cierta distancia antes de encontrar nuevamente dicromato potásico.

Esta concepción explica bien las lagunas de cromato de plata comprendidas entre dos anillos consecutivos que reciben a veces el nombre de zonas de silencio. El CrO_4Ag_2 no precipita, mientras no alcance y después supere, el límite metaestable de solubilidad.

Una modificación de esta teoría la propone Hedges. De modo más general, y haciendo precisión del medio, habrá precipitación siempre que ésta exija peculiares condiciones para producirse, sobreviniendo cada vez que alcance su valor crítico con relación a una de las sustancias que constituyen el sistema¹⁵. Cuando la concentración de una de las sustancias de una disolución llega a alcanzar una situación determinada, se forma entonces el precipitado.

En soluciones coloidales, el aumento de la concentración provoca, en un momento dado, una coagulación que hace posible la formación de ritmos en los precipitados.

H. Bechold comprobó que existe una serie de factores sin dependencia de la sobresaturación que actúan juntos o separados en la formación de bandas. Como factores determinantes de la precipitación rítmica se aducen, la solubilidad parcial del CrO_4Ag_2 en el NO_3K ¹⁶, la influencia de la gelatina en las sales que entran en la combinación.

Pretendió demostrar Stansfield que uno de los elementos de más importancia se debe a la concentración de las sustancias empleadas.

En las experiencias basadas en el cromato de plata, pueden obtenerse bandas, bien por difusión de una solución concentrada de nitrato de plata en una gelatina débilmente cromada, bien por difusión de una solución de dicromato potásico en una gelatina con débil concentración de nitrato de plata.

La separación creciente de las bandas de precipitado la atribuye a la dilución progresiva de las soluciones, ya que una solución concentrada difunde con mayor rapidez que una diluida.

Bradford lo explica por la teoría de adsorción¹⁷. Observó que desde la formación del primer precipitado hay un empobrecimiento de la sustancia reaccionante contenida en la capa próxima de la gelatina. El líquido exterior continúa difundiendo en la gelatina hasta que al volver a encontrar la sustancia reaccionante da un nuevo precipitado. La experiencia demuestra que la distancia entre dos capas sucesivas de precipitado de-

14 Z. Physik, Chemie 27, p. 265, 1892. Lehrbuch d. allgem. Chemie, Leipzig 2, página 778, 1899.

15 Hedges, El Kolloid. Zs, 52, 219, 1930.

16 Bechold, H. Zs, Physik. Chem. 52, p. 185, 1905.

17 Bioch. J., 10, p. 369, 1916; Kolloid Zs. 30, p. 364, 1922. Nature 128, p. 223, 1931.

pende más bien de la sustancia disuelta en la gelatina que de la disuelta en el líquido superior.

Al operara con sustancias coloreadas se observa claramente el empobrecimiento iónico al formarse precipitados con una soloración sensiblemente más débil.

Miss Foster aplicó la teoría de la difusión de ondas¹⁸; introdujo en su experimentación el ión cluro logrando que se formaran anillos que aparecían y desaparecía periódicamente, pudiendo adivinar otro sistema de círculos concéntricos de diferente longitud de onda.

Wolfgang Ostwald atribuye el fenómeno de la periodicidad al juego de tres diferentes ondas de difusión¹⁹. La primera engendrada por la gota que difunde, el electrolito, en el caso más generalmente estudiado, nitrato de plata. La segunda formada por electrolito interno, es decir, dicromato potásico. La tercera por fin, proviene del producto disuelto en el líquido de la reacción, a saber: nitrato potásico.

El juego de las tres ondas es capaz de producir interferencias que van señalando momentos y lugares de precipitación. Sin embargo, como observó Suzane Veil, en la precipitación rítmica de algunos carbonatos no existe más que una sola onda, lo que hace imposible el fenómeno de interferencias²⁰.

Muchas, incluso creemos podría decirse de todas, de las reacciones típicas de precipitación, se fundan en la ley de acción de masas, en las llamadas reacciones limitadas.

Hinshelwood, al que también sigue Scott Blair²¹, no cree que exista un límite metaestable, sino solamente una región de concentración donde la precipitación viene a ser muy probable. En la inmediata proximidad del ordinario límite de solubilidad, la precipitación aumenta muy rápidamente cuando nosotros alcanzamos cierta región de concentración.

Por eso ni siquiera reconoce como válida la fórmula:

$$S = \sqrt{t}$$

y la gráfica con que representa el fenómeno se parece más a las curvas del tipo de probabilidad.

La idea de una región metaestable podría ponerse de manifiesto en la localización de las partículas del precipitado en concordancia, casi perfecta, con la distribución normal de la curva de Gauss.

Las micelas del gel pueden actuar como centros de cristalización para la formación de precipitados, exactamente como las partículas coloidales de adecuado tamaño, se ha comprobado que provocan la cristalización de líquidos subenfriados.

La teoría de la coagulación sirve a Dhar y Chatterji para proponer su interpretación de los fenómenos rítmicos²². En general: sobresaturación, difu-

18 Foster, Miss, Journal of Phys. Chem. 23, 645, 1919.

19 Ostwald Wo. Kolloid. Zs., 36, p. 380, 1925; 40, p. 144, 1926.

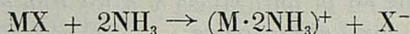
20 Veil, S. *Ibidem*.

21 Scott Blair, Phyl. Magazine 49, 90, 1925.

22 Dhar y Chatterji, A. C. Kolloid, Zs. 37, 2, 1925; 37, 89, 1925.

sión, adsorción, coagulación, peptización, presión osmótica, maduración del gel, tensión superficial, etc., tienen sus partidarios cuando se trata de obtener una explicación satisfactoria de las experiencias que nos ocupan.

A. Packter²³ pretendió demostrar que la protección (por adsorción) de un sol y la difusión, son factores importantes en la precipitación rítmica de medios gelatinosos. Aplicando los resultados obtenidos de su experimentación, se observa que no se cumple la ley de equilibrio:



demuestra que, cuando la reacción catión-amión es mayor que 1,2 se observa la floculación.

Recientemente Gore da importancia fundamental al medio, a los geles a través de los cuales va difundiendo el electrolito. Así los geles tendrán una función primordial regulando la difusión, previniendo la mezcla rápida de las sustancias reaccionantes, fijando o determinando el precipitado donde éste se forma, restringiendo la zona de los iones para llevar a un mínimo los factores que ocasionan la turbulencia²⁴.

Weimarn afirma que pasan a través del estado coloidal durante el proceso de precipitación y se sabe que cuando un precipitado coloidal se forma al juntar soluciones de dos electrolitos reaccionantes, el precipitado se cargará positivamente cuando el electrolito reaccionante presente en exceso sea el que proporcione el catión, y se cargará negativamente el electrolito presente en exceso sea el que proporcione el anión²⁵. Después de todo concluye Gore que la formación de precipitaciones rítmicas es un caso especial de coagulación periódica.

Finalmente, la formación de bandas de tipo inverso, la han llegado a explicar como consecuencia de la alta peptizabilidad de la materia precipitante en un medio que tiene gel e iones que reaccionan. La variedad, no agotada en nuestra enumeración, de opiniones, los intentos sucesivos y constantes hasta fecha muy reciente, indican bien a las claras que nos encontramos ante un fenómeno sumamente complejo, siendo numerosos los factores puestos en juego y que suscitan vastos problemas en el terreno de la Química-Física.

²³ Packter, A., *Kolloid, Zs.* 142, 109, 1955.

²⁴ Gore, V., *Kolloid, Zs.* 159, 135, 1958; 150, 27, 1958.

²⁵ Veimarn, P. *Zs. P. Chemie und Ind der Kolloide* 8, 138, 1911.

factores puestos en juego y que suscitan vastos problemas en el terreno de la Química-Física.

ESTUDIOS MATEMATICOS DE LAS LEYES QUE RIGEN LOS PROCESOS

Las soluciones basadas en las teorías propuestas, no llegaban a satisfacer plenamente y por eso se intentaron otras soluciones mediante fórmulas de tipo empírico. Algunas de dichas fórmulas se acomodan más o menos a los hechos observados en la naturaleza y a los que cuidadosamente se han logrado reproducir en los Laboratorios.

Paso a exponer esas soluciones matemáticas no siguiendo el orden cronológico de su aparición, sino agrupándolas conforme a las magnitudes que intervienen. Posteriormente en nuestro estudio de la sistemática, aparecerá con claridad nuestro modo de proceder.

R. E. Liesegang supone que los espacios recorridos por el frente de precipitados forman una progresión aritmética.

Su idea podría expresarse:

$$S = d(n - 1) + s_0$$

s = espacio recorrido por la n ésima onda.

d = razón de la progresión formada.

n = número del precipitado.

Si alguna duda podría caber en los precipitados de cromato de plata, no existe ninguna cuando se opera con $Mg(OH)_2$.

Un gran conjunto de autores, entre los que podemos citar: Wagner, C²⁶; Jablezynski, K²⁷; Roman and Romalah²⁸; Mathur, B²⁹, y Köhn³⁰, admiten que las distancias del origen a cada una de las bandas, son los términos de una progresión geométrica de razón:

$$r > 1$$

$$\frac{S_n}{S_{n-1}} = K$$

Tomando logaritmos se llega a una expresión:

$$\ln S_n - \ln S_0 = n k_1$$

o sea:

$$S_n = S_0 e^{k_1 n}$$

La relación pues, entre la distancia y el número de anillos, es una ecuación de tipo exponencial.

26 Wagner, C. J. Colloid. Sc. 5, 85, 1950.

27 Jablezynski, K. Bull. Soc. Chem. France, 4, 33, 1952, 1923.

28 Raman and Ramalah, Proc. Indian Acad. Sc. 94, 455, 1939.

29 Mathur, B. and Lakshmanen. J. Kolloid. Sci. 15, 205, 1960.

30 Köhn und Mainzhausen. Kolloid. Z. 79, 316, 1937.

Sin casi modificaciones aparece al relación:

$$S_n = e^{\frac{a}{n}}$$

en ella el valor de:

$$a = \frac{\pi}{4} (2r + 1),$$

siendo $r =$ un número entero.

Los logaritmos de las abscisas de los puntos de precipitación son equidistantes. Al introducir en las fórmulas otras variables como la concentración iónica de la sustancia que difunde, por ejemplo, se observan algunas modificaciones en las ecuaciones.

Haciendo constante la concentración se vuelve a las mismas ecuaciones de tipo exponencial.

Jableczynski expresa:

$$\frac{r_3 - r_2}{r_2 - r_1} = A$$

De ella podrá deducirse:

$$\frac{r_n - r_2}{r_2 - r_1} = \frac{A^{n-1} - A}{A - 1}$$

No se forma la progresión geométrica tomando como término de la misma, la distancia al origen, sino que los términos son la diferencia entre los radios (hablamos aquí de círculos en placa) de dos anillos consecutivos.

El número de orden de los anillos (el ordinal de la magnitud de contaje) queda determinado de la siguiente manera:

$$z = n_{s+d} - n_s$$

$z =$ número de orden

$n_{s+d} =$ al número de precipitados correspondientes a la distancia $s + d$.

$n_s =$ al número de precipitados correspondientes a la distancia s .

Así resultaría:

$$z = \frac{1}{k} \ln \left(1 + \frac{d}{s} \right)$$

Aunque algunas formaciones de tipo espiral, precipitaciones que se asemejan al caparazón de ciertos moluscos, inducen a admitir una función logarítmica (como las expresadas antes) sin embargo las precipitaciones circulares o las formaciones en capas rítmicas en los tubos señalan que el número de capas es una función de segundo grado con respecto al espacio³¹. Así admitimos como más probable la fórmula:

$$s_n = s_0 + \lambda n + \frac{1}{2} \lambda' n^2$$

31 Baner, Kolloid. Z. 64, 181, 1933.

que se dedujo del modo siguiente, según la ley de Fick:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D^2 \frac{\partial^2 u}{\partial s^2}$$

donde:

u = concentración del ión que difunde
 t = tiempo de difusión
 D = coeficiente de difusión
 s = espacio recorrido

De la ecuación anterior se deduce aproximadamente:

$$\frac{\Delta s}{s} \simeq \frac{\Delta t}{2 t} = p = \text{constante}$$

$$\frac{\Delta s_n}{s_{n-1}} = 1 + p; \quad \frac{s_1}{s_0} = 1 + p$$

$$\frac{\Delta s_n}{\Delta s_0} = (1 + p)^n;$$

$$\frac{\Delta s_n}{\Delta s_0} = 1 + n p + \frac{n(n-1)}{2!} p^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} p^3$$

Siendo el número p muy pequeño podemos despreciar las potencias mayores de p^2 y así nos quedaría una ecuación:

$$s_n = s_0 \left(1 + n p + \frac{n(n-1)}{2} p^2 \right)$$

$$s_n = s_0 + s_0 \left(1 - \frac{p}{2} \right) p n + \frac{s_0}{2} n^2 p^2$$

Como

$$s_0 = \text{constante}$$

$$\left(1 - \frac{p}{2} \right) p = \text{constante}; \quad \frac{s_0}{2} p^2 = \text{constante},$$

y llamando a cada una de dichas constantes:

$$s_0; \quad \lambda; \quad \frac{1}{2} \lambda';$$

quedará la ecuación potencial:

$$s_n = s_0 + \lambda n + \frac{1}{2} \lambda' n^2$$

Más adelante quedará justificada esta nomenclatura.

RELACION ESPACIO-TIEMPO

La ecuación de Morse y Pierce, ya citada, ha sido aceptada por la mayoría de los investigadores que han tratado de formular, mediante ecuaciones matemáticas, los fenómenos de las precipitaciones rítmicas.

Para la formación de las bandas de CrO_4Ag_1 en los tubos, la expresaron de la siguiente manera:

$$\frac{S}{\sqrt{t}} = k,$$

siendo los respectivos valores:

S = espacio recorrido por la onda desde el origen hasta la formación de la correspondiente capa en él.

t = tiempo.

La formación que adoptan los precipitados como un paquete de ondas que avanzan siguiendo un ritmo determinado, sugirió la idea de aplicar la teoría de De Broglie con su ecuación de ondas:

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

donde:

m = la masa de la partícula que se mueve

v = la velocidad media

λ = longitud de onda

h = la constante de Planck.

Asimilan el proceso de las precipitaciones rítmicas, a un movimiento ondulatorio, lo que equivaldría a asegurar que se trata de una versión macroscópica del mundo de las magnitudes infinitamente pequeñas, dentro de las cuales se mueven los autores de la mecánica ondulatoria.

Así recientemente Schaaffs³² escribe la fórmula:

$$8 M \frac{a^2}{\Delta t} = h N_1$$

Por otra parte, como

$$v = \frac{d s}{d t} \quad \text{y además} \quad m = \frac{M}{N_1}$$

cabe identificar ambas fórmulas³².

³² Schaaffs. W, Kolloid. Z., 161, 115, 1958.

Siendo n el valor medio del número de capas y tratándose de un mismo electrolito:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n 8 M \frac{a_i^2}{\Delta i t} = h N_1$$

La relación existente entre el espacio recorrido y la longitud de onda se considera constante.

Después de diferenciar la ecuación:

$$s = k \sqrt{t}$$

$$\lambda v = \lambda \frac{s}{2t}; \quad \frac{\lambda s^2}{2t} = \frac{h s}{m}$$

Como son constantes

$$\frac{s^2}{t} \quad \text{y también} \quad \frac{h}{m};$$

resulta la relación:

$$\frac{S}{\lambda} = \text{constante.}$$

Al estudiar el fenómeno en su forma más general, incluyendo tubos y placas, puede tratarse de la difusión en una o dos direcciones, lo que nos conduce a una aparente diferencia en la formulación.

Así Jableczynski aduce algunas ecuaciones que merecen una previa aclaración³³.

Midiendo la caída de concentración por

$$\frac{dc}{ds}$$

a lo largo de un espacio determinado y teniendo en cuenta que esa misma caída va disminuyendo a medida que aumente el espacio, se llega, después a integrar a:

$$\frac{s^2}{t} = 2 k D C_0$$

o también según otra expresión a:

$$\frac{S_n^2 - S_1^2}{t_n - t_1} = K$$

Sería erróneo interpretar la ecuación anterior como la diferencia de dos áreas (corona circular) dividida por la diferencia de tiempos, cuando se quiere señalar únicamente al relación de cuadrados de dos longitudes tomadas según una dirección determinada.

33 Jableczynski, Kolloid. Z. ibidem.

Si el electrolito difundiese en dos direcciones, variarían las ecuaciones anteriores.

Siendo:

$$Q = \pi r d$$

y significando:

r = radio

d = espesor

$$\frac{d r}{d t} = - K D \frac{2 \pi R_0 d}{2 \pi r d} \frac{d c}{d r}$$

$$\frac{d c}{d r^2} = - \frac{C_0}{r^2 - R_0^2}$$

Como:

$$\frac{d r}{d t} = 2 K D R_0 C_0 \frac{1}{r^2 - R_0^2}$$

$$\text{Integrando: } \int_{R_0}^r \frac{r^2 - R_0^2}{R_0} d r = \int - 2 K D C_0 d t$$

$$\frac{r^3 - 3 R_0 r + 2 R_0^3}{t} = - 6 k D C_0 R_0$$

quedando definitiva:

$$\frac{(r_n - r_1)^3 - 3 R_0^2 (r_n - r_1)}{t_n - t_1} = K_1$$

Como sale fuera de nuestro estudio, ya que nos reducimos al avance del frente de precipitados en una sola dirección, nos contentamos con hacer la observación que precede.

Aunque de forma diferente llegan Eversole y Daugthey a la misma relación espacio tiempo³⁴.
donde:

$$\frac{m}{m_0} = e - \frac{s^2}{4 D t}; \ln \frac{m}{m_0} = - \frac{s^2}{4 D t}; s^2 = 4 K t \ln \frac{m_0}{m}$$

m_0 = la concentración molar del electrolito externo que difunde.

m = La concentración molar del mismo electrolito después de penetrar en el gel impregnado de iones que intervendrán en la formación de precipitado, cuando ha recorrido el

s = espacio en el

t = tiempo.

34 Eversole y Daugthey. J. Physic. Chim. 39, 289, 1935.

LA RELACION TIEMPO-NUMERO DE PRECIPITADOS

Es una relación apenas estudiada quizá por la notable dificultad del cálculo del tiempo, no pudiendo apoyarse de antemano en las ecuaciones de la mecánica ondulatoria.

Sin embargo, mediante similares raciocinios a los anteriormente expuestos, podemos escribir:

$$\frac{t_n}{t_{n-1}} = K$$

$$\ln t_n - \ln t_{n-1} = \ln K$$

$$\ln t_n - \ln t_{n-1} = K_1$$

$$\ln t_n - \ln t_0 = n K_1$$

de donde:

$$t_n = t_0 e^{n k_1}$$

De manera parecida siendo:

$$\ln t_n = 2 \left(\frac{k_1}{k} \right)^2 n + \ln k_2$$

$$t_n = K_1 e^{4K_1 n}$$

Por comparación entre las relaciones espacio-tiempo y tiempo-número de bandas, quedaría:

$$t = k_2 e^{2kn}$$

El japonés Okaya³⁵ considerando como constante la energía de precipitación, por lo menos dentro de un mismo sistema, establece una fórmula de tipo potencial, cuya deducción veremos más tarde

$$l_n^2 = K^2 n (1 - G n^2 + J n^3 + n^4 k n)$$

EL RITMO DE LOS PRECIPITADOS

La aparición de bandas en los tubos de ensayo o anillos en las placas y tubos, es fenómeno intermitente.

Fenómenos intermitentes nos rodean por todas partes. Estos fenómenos intermitentes pueden clasificarse en rítmicos y arrítmicos. Los primeros son aquellos que sistemáticamente vuelven a repetirse en tiempos iguales: un pulso normal, un reloj que marcha bien... En este sentido no son rítmicas las precipitaciones que estudiamos. Quizá el nombre de

³⁵ Okaya. I., Sur les anneaux de Liesegang. Proc. Phic. Math. Soc. Jap. 17, III, 1, 1937.

cadencia estaría más en consonancia con los hechos que nos ocupan, o simplemente periodicidad, ya que únicamente señalamos en las precipitaciones unas leyes en las que interviene el tiempo. Por tanto, decir precipitaciones rítmicas equivale a decir que son función del tiempo.

Ostwald descubrió una curiosa periodicidad en el tiempo: el ataque del cromo por el ácido clorídrico, y más curiosos aún son los fenómenos que se verifican al oxidar el mercurio con agua oxigenada o ácido nítrico y dan lugar al conocido y célebre experimento del corazón artificial.

No es éste el aspecto más importante, ni el que más nos interesa en nuestro trabajo.

Al decir rítmico o periódico queremos significar, aquí, algo también espacial. Debemos advertir la existencia de una relación de tipo geométrico entre las distancias de los anillos y ondas. Ritmo por tanto, no sólo temporal, sino espacial.

El ritmo que siguen los precipitados si lo relacionáramos con el espacio se mediría en ondas, y si lo relacionamos con el tiempo se mediría en ciclos. Hay, por consiguiente, cuatro direcciones a considerar, y son:

- 1) Concentración de ondas, que equivale a $\frac{\text{número de ondas}}{\text{longitud}}$.
- 2) Su inversa, que recibe el nombre de longitud de onda.
- 3) $\frac{\text{número de ciclos}}{\text{tiempo}}$
- 4) Su inversa: $\frac{\text{tiempo}}{\text{número de ciclos}}$.

Bien entendido, en todo caso, que las palabras "número de ondas", "número de ciclos", no significan números abstractos, sino magnitudes de contaje que ellos representan.

Entre las precipitaciones rítmicas podemos distinguir:

Arborescentes
Radiales

Onduladas $\left\{ \begin{array}{l} \text{planas} \\ \text{esféricas} \\ \text{espirales} \\ \text{helicoidales.} \end{array} \right.$

Nosotros nos ocupamos de las onduladas planas. En la parte experimental hemos procurado evitar las poliperiodicidades, múltiples anillos y bandas formadas por sustancias químicas diferentes o, por lo menos, no iguales cristalográficamente.

De no someter los reactivos a condiciones particulares, se verifica muy a menudo una coexistencia de fases diferentes. Quizá esto haya enmascarado la aparición de las leyes del movimiento de ondas o las estructuras anulares de los precipitados.

MAGNITUDES QUE INTERVIENEN EN LAS PRECIPITACIONES RÍTMICAS

Al tratar de sistematizar los estudios referentes a las precipitaciones periódicas, nos encontramos con que vienen apareciendo tres magnitudes:

espacio

tiempo

número de anillos o bandas de precipitación.

Ordenadamente hemos ido agrupando las ecuaciones que las relacionan. Para que el estudio tenga la debida profundidad de contenido y sus bases sean sólidas, tengo por necesario analizar previamente dichas magnitudes.

Siguiendo las ideas expresadas por el Dr. Palacios en el II Congreso de Aproximación filosófico-científica, celebrado en Zaragoza en noviembre de 1958, hay que dejar bien aclarados los conceptos, símbolos, magnitudes que intervienen al pretender interpretar los primeros fenómenos físicos. La ciencia opera con magnitudes susceptibles de medida; las demás magnitudes escapan a las consideraciones de los físico-químicos y caen dentro del campo de la pura filosofía.

“Parece natural” que para saber de qué se trata, se empezara por dar de ellas una definición y cuando esto no fuera posible, dar una descripción de los rasgos característicos, de tal modo que supiéramos conocer cada magnitud siempre que topásemos con ella, además de formar un concepto o idea de la misma. Pero la tendencia de todos los físico-químicos basada en los principios de la llamada Filosofía operacional o lógica positivista, consiste en proscribir tales definiciones, como cosa vituperable por su carácter metafísico.

Sin entrar en la discusión de los puntos particulares afirmativos, me complace ver expuestas unas ideas afirmativas en mis estudios anteriores de filosofía.

TIEMPO

El concepto de tiempo va incluido generalmente en la idea que se tiene de lo rítmico y periódico. La medida de la magnitud tiempo es algo esencial cuando se trata del estudio de algún fenómeno periódico. Por esto se explica la presencia de dicha magnitud en las ecuaciones que pretenden interpretar estos fenómenos de precipitación.

El tiempo es una magnitud continua y escalar unidimensional. Por ser magnitud continua su valoración tiene que realizarse mediante clasificación. Para medir una determinada cantidad de tiempo establecemos arbitrariamente una unidad, por ejemplo el segundo, el minuto, el día..., con lo cual apreciamos las diferentes porciones en que puede dividirse. Una

vez diferenciadas esas porciones, podemos contarlas como si tratase de una magnitud discreta.

La formación de anillos en las placas o capas en los tubos de ensayo presupone una duración, un tiempo durante el cual se han estado formando.

Las mismas evoluciones de los iones que avanzan en presencia de los otros iones antes de reaccionar y cuando reaccionan, constituye el tiempo intrínseco propio del fenómeno que vamos estudiando.

No tratamos de este tiempo. Este es algo objetivo y real independiente de nuestra manera de concebir y expresar. No entra en el campo de nuestro estudio ni sirve para la formulación matemática de los fenómenos.

El tiempo que vamos representando por t en las fórmulas y que luego volveremos a precisar, expresión de los hechos, se sale fuera de la realidad, aunque nos hayamos fundado en ella, para conocerlo y expresarlo. De otra manera considero imposible una interpretación físico-química de la realidad investigada.

Dentro de la Físico-Química observamos conceptos diferentes de tiempo, ya que nuestro conocimiento de los hechos de la naturaleza, va modificándose.

La mecánica clásica, la ondulatoria, la cuántica, la relativista, etc. ..., todas ellas tienen un concepto peculiar de tiempo, con su significado propio y no enteramente conforme con los demás conceptos. Como el concepto se funda en la realidad (y no es la misma realidad objetiva e invariable) ha ido modificándose nuestro conocimiento a medida que avanza nuestra interpretación de la naturaleza.

El tiempo es una magnitud escalar monodimensional. Necesitamos por consiguiente, para valorar el tiempo, una escala que ordene los distintos valores del tiempo. Esta es la escala de referencia: por otra parte es única y vendrá identificada con la del mismo sistema constituido por los diversos casos del problema.

Siendo el tiempo una magnitud escalar hay que distinguir (como en toda magnitud de este tipo) el ordinal y el cardinal.

El ordinal que dice relación con la posición en la magnitud del tiempo, nos señala el cuándo de la verificación del fenómeno. En nuestro caso el momento preciso de la verificación del fenómeno, la formación de la banda refiriéndose a un tiempo anterior y otro posterior. Nos señala el cuándo del tiempo, instante en que aparece el precipitado, instante en que comienza nuestra valoración, nos falta un nombre adecuado y propio.

El momento en que se pone en contacto el amoníaco con la sal de magnesio y el hecho de la aparición de las capas, nos da el ordinal de la magnitud tiempo. Así como para el espacio se señalaron dos categorías: el *ubi* y el *situs*, extensión y situación, cardinal y ordinal, aquí echamos de menos expresiones diferentes que coloquen al cardinal y al ordinal tiempo donde les pueda corresponder.

El tiempo que transcurre entre la formación de la capa n_A y n_B quedará determinado si conocemos los dos ordinales:

$$t_A \text{ y } t_B$$

La diferencia entre los dos ordinales $t_B - t_A$ nos dará el cardinal del tiempo. Por eso, generalmente, preferimos expresar las ecuaciones por la diferencia de ordinales para, de esa manera, conseguir un mayor grado de generalización.

En las fórmulas anamórficas, uno de los hitos temporales quedará sobrentendido por las hipótesis del problema. Así evitaremos en lo posible su ambigüedad.

ESPACIO

El espacio tal como debemos considerarlo en Físico-Química, es una magnitud continua poliescalar y, por tanto, requiere para su definición varios números escalares homogéneos. Como magnitud escalar distinguimos en ella dos determinaciones: la cardinal y la ordinal. En el espacio la cardinal es la extensión y la ordinal es el emplazamiento o localización.

Los filósofos, ya de antiguo preocupamos con el concepto del espacio, habían señalado el *situs* que equivale a la extensión y el *ubi* que podría traducirse por la localización o emplazamiento. En particular nosotros daremos el nombre de espacio, a la extensión, a la determinación cardinal del escalar espacio.

Aunque nuestro estudio en su parte experimental, se realiza en planos y tubos de ensayo, o de diámetro más red ucido, es decir, superficies y volúmenes, con todo, el espacio que consideramos es el de una sola dimensión.

Si se tratase de superficies circulares o esferas se trataría de las longitudes en dirección de uno cualquiera de sus radios.

Las demás observaciones hechas sobre la magnitud tiempo, podrían repetirse respecto de la magnitud espacio.

MAGNITUD DE CONTAJE

A medida que van apareciendo los anillos o capas de hidróxido de magnesio, nosotros podremos o habremos de tener en cuenta: espacio recorrido, número de anillos formados que constituyen las magnitudes a que nos hemos referido. Al número de anillos aparecidos no se le suele considerar como una magnitud especial o propia. Por nuestra parte y en este estudio sí que lo consideramos como magnitud, puesto que creemos que se halla dentro de un concepto general de magnitud (todo aquello que admite diferentes casos) de contaje. Para toda magnitud que en realidad constituya una magnitud de contaje, siguiendo las orientaciones del Dr. Gálvez, le llamaremos nuja.

En el espacio y en el tiempo hemos tenido necesidad de señalar arbitrariamente las unidades de medida: kilómetro, hora, centímetro, segundo... En cambio en las ondas materiales, magnitud nuja, forman una magnitud discreta en las que nos viene señalada de manera natural, la unidad: onda.

El número de ondas materiales existentes en el proceso, señalarán el valor de dicha magnitud.

Recientemente al aplicar la ecuación de De Broglie al problema de las precipitaciones rítmicas, nos encontramos con la siguiente expresión matemática del fenómeno:

$$8 M \frac{a^2}{t} = N_L h$$

en ella:

M = peso molecular.

a = la distancia contada desde el origen de los precipitados.

t = el tiempo que tardan en formarse.

N_L = el número de Loschmid.

h = la constante de acción de Max Planck.

Pues bien, aplicando el análisis dimensional y prescindiendo de la unidad de contaje, nos encontraríamos con que habría que afirmar la identidad entre: peso molecular y masa. En efecto, puesto que 8 y N_L son números abstractos, quedaría peso molecular:

$$\text{Peso molecular } L^2 T^{-1} = L^2 T^{-2} TM; \text{ peso molecular} = \text{masa.}$$

Esta necesidad de la magnitud de contaje la vemos nosotros implícitamente aceptada en el énfasis puesto al tratar de encontrar una nueva definición de mol.

Shin Lee de la Universidad de Yale, intenta redefinir el mol como "a unit of number equal to Awogadro's number". Definición que puede aplicar se tanto a especies químicas como físicas.

El mol según la definición antedicha, es una palabra semejante a centena y millón que son unidades de puros números. A la definición dada por Guggenheim, E. A. "cantidad de sustancia que contiene el mismo número de moléculas que átomos hay en 12 gramos de ^{12}C ", se le pone el reparo de expresar "cantidad de sustancia" en contraposición a "an abstract number"³⁷.

La magnitud de contaje que introducimos en nuestro estudio, no es el de número de ondas, ya que el de número de ondas es la medida de dicha magnitud. Tampoco son las ondas materiales, puesto que las ondas materiales no son sino el sujeto que posee dicha magnitud. Ni siquiera es la cantidad de ondas que podrían ser medidas por volumen, peso, etc. La magnitud contaje, viene a ser el fundamento que nos permite comparar las ondas existentes con una onda, unidad natural de dicha magnitud.

37 "J. of Chemical Education", 38, 549-556, 1961; 38: 86-87, 1961.

MAGNITUDES DE RELACION

Quedaría deficiente nuestra exposición si nos contentásemos con señalar únicamente las tres extensidades, tres magnitudes que de por sí no dicen relación unas con otras, y pueden entenderse como independientes entre sí.

Existen seis magnitudes de relación que deben estudiarse antes de entrar en la comprensión del fenómeno.

La relación:

$$\frac{\text{Espacio}}{\text{Tiempo}} = \text{Velocidad}$$

La trinidad ontológica, dos magnitudes relacionadas por otra relacionante, en nuestro caso espacio y tiempo, que se relacionan por medio de la velocidad. Pudiera considerarse su inversa y tendríamos la lentitud que igualmente puede relacionarse así:

$$\frac{\text{Espacio}}{\text{Tiempo}} = \text{Lentitud}$$

Comparando el tiempo con el número de ondas, tendremos el período de onda, que podría definirse como el tiempo empleado en una longitud de onda:

$$\frac{\text{Tiempo}}{\text{Número de ondas}}$$

La relación inversa:

$$\frac{\text{Número de ondas}}{\text{Tiempo}}$$

será la frecuencia de ondas, es decir, el número de ondas producidas en el movimiento por cada segundo unidad de tiempo.

El espacio y el número de bandas vendrá relacionado por otras dos magnitudes:

$$\frac{\text{Espacio}}{\text{Número de ondas}}$$

es decir, el espacio recorrido por una onda vendría a ser la longitud de onda. Su inversa es una magnitud que tiene más difícil expresión; nosotros la llamamos "espesura de onda" o "frondosidad":

$$\frac{\text{Número de ondas}}{\text{Espacio}}$$

El número de ondas en la unidad de longitud, es decir, la densidad de ondas. Evitemos este nombre por venir generalmente ligado a la masa y por eso hemos preferido el de espesura de onda.

VELOCIDAD

Cuando pretendimos analizar la naturaleza del movimiento si es apresurado o retrasado, acudimos al valor de la constante retrasación que hemos designado por ρ .

Tomamos la fórmula que nos da el retrasamiento en función de lentitudes y tiempos (4)

$$\rho = \frac{v_2^{-2} - v_1^{-2}}{2(t_2 - t_1)}$$

El tiempo lo consideramos en todo momento en escala progresiva y no regresiva, por tanto siempre se tratará de un valor positivo para el tiempo. Verificamos los valores ρ mediante el análisis de la fórmula con la condición señalada

$$t_2 > t_1$$

por tanto el denominador es positivo en cualquier hipótesis.

$$|v_2| > |v_1| \quad \text{de donde} \quad \left| \frac{1}{v_2} \right| < \left| \frac{1}{v_1} \right|$$

numerador negativo por lo tanto $\rho < 0$, se trata de un movimiento de lentitud uniformemente acelerado con relación al espacio. Como el valor absoluto de la velocidad va aumentando con el tiempo, se dice que el movimiento tiene retrasación negativa.

Si $|v_2| < |v_1|$ de donde $\left| \frac{1}{v_2} \right| > \left| \frac{1}{v_1} \right|$ el numerador es positivo:

$$\rho > 0.$$

Como la velocidad va disminuyendo en valor absoluto a medida que avanza el tiempo, nos encontramos ante un movimiento de lentitud uniformemente retrasado con relación al espacio; su retrasación es positiva.

Interesa también determinar la velocidad en función de las distintas constantes que ordenan y clasifican los movimientos uniformemente variados. En el proceso de la precipitación rítmica de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en medio de gelatina, para el movimiento de lentitud uniformemente variada con relación al espacio, hallaremos la expresión de la velocidad como función de la constante de retrasación.

Expresadas las velocidades en los distintos movimientos uniformemente variados, quedará:

$$a = \frac{dv}{dt} \quad \text{de donde} \quad v = v_{t=0} + at$$

$$\alpha = \frac{dv}{ds} \quad \alpha = \frac{dv}{dt} \frac{dt}{ds} = \frac{dv}{dt} v^{-1}$$

de donde

$$\frac{d v}{v} = \alpha d t \quad \ln v = \alpha t + c$$

$$\ln v_{t=0} = C \quad \ln v_{t=0} = \alpha t$$

de donde

$$\frac{\ln v}{v_{t=0}} = \alpha t; \quad \text{de donde} \quad v = v_{t=0} e^{\alpha t}$$

$$r = \frac{d v^{-1}}{d t} = v^{-1} = v_{t=0}^{-1} + r t$$

$$v = \frac{1}{v_{t=0}^{-1} + r t}$$

$$\rho = \frac{d v^{-1}}{d s}; \quad \rho = \frac{d v^{-1}}{d t} = \frac{d v^{-1}}{d t} v^{-1}$$

$$v = \frac{1}{\pm \sqrt{v_{t=0}^{-2} + 2 \rho t}}$$

En el último caso que nos ocupa a nosotros, el doble signo de la raíz indica los dos posibles valores de la velocidad como representación de los dos fenómenos interpretados por esta fórmula. Así en la precipitación de ritmo creciente y decreciente la lentitud es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

Estas fórmulas que nos expresan las magnitudes espacio-tiempo y la magnitud relacionante lentitud, con la mayor amplitud, admite ciertas condiciones que nos dan las ecuaciones anamórficas de gran utilidad prácticas. Por el carácter empírico con que se han estudiado, se procuró simplemente presentarlas sin buscar sus relaciones fundamentales y posibles conexiones en orden a interpretar la naturaleza del fenómeno.

Casos extremos de lentitud son:

$$v = 0 \quad \text{y} \quad v^{-1} = \infty$$

De la fórmula general quedaría:

$$t_2 - t_1 = v_1^{-1} (s_2 - s_1) + \frac{1}{2} \rho (s_2 - s_1)^2$$

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{2} \rho (s_2 - s_1)^2$$

que coincide con la $s = k \sqrt{t}$ expresada por algunos autores.

En el segundo de los casos, al considerar

$$v^{-1} = \infty \quad \text{el tiempo} \quad t_2 - t_1 = \infty$$

es decir, se nos señala un tiempo infinito para que las ondas materiales en su movimiento de avance alcancen una distancia determinada. Solamente así llegamos a dar una explicación satisfactoria al problema que presentaron estos ritmos decrecientes encontrados en los últimos años.

TIPOS DE MOVIMIENTOS UNIFORMEMENTE VARIADOS

Los fenómenos de precipitación de $Mg(OH)_2$ que observamos tanto en láminas de vidrio o placas como en tubos de ensayo o de diámetro reducido, aun capilar, nos hace pensar en un campo ondulatorio con un ritmo o cadencia determinada, presentando un movimiento progresivo, teniendo en unos casos un límite espacial definido y en otros casos no alcanzando la formación de un anillo una longitud determinada. El movimiento iónico que avanza, iones oxídrico que se desplazan a través de gelatinas enriquecidas con sales magnésicas, determinan una serie de problemas de interés en Química.

Quiénes intervinieron en un estudio matemático y cuantitativo del fenómeno recurrieron, como antes expuse, a las ecuaciones de la mecánica ondulatoria de Broglie y de Schrödinger.

El estudio se hizo generalmente en sales de plata, de ordinario cromatos que producen gran número de anillos. Nosotros hemos preferido trabajar con sales magnésicas, acetatos mejor que cloruros, según indicamos en la parte práctica. Acetato o cloruro de Magnesio formaban a menudo el electrolito interno y el externo ha sido el NH_4OH .

Nuestra idea primordial ha sido conseguir una sistematización de leyes empíricas que rigen la formación de las precipitaciones periódicas, puesto que comprobamos que el desplazamiento iónico obedece a una ley de movimiento uniformemente variado de un tipo característico.

La regularidad con que se suceden los precipitados y la cadencia espacial claramente percibida nos hicieron pensar en un movimiento de propagación uniformemente variado. Con todo se nos ofrecía una dificultad que era el no ver cómo encajaba en los movimientos que tradicionalmente estudian los físicos.

Los movimientos se clasifican en los textos de Física por la relación que guarda su velocidad con el tiempo. Clasificación a todas luces incompleta, ya que hace caso omiso de las posibles relaciones entre los incrementos de velocidad con los del espacio, pues como antes advertimos son tres las magnitudes que intervienen en todo movimiento. Más aún, en el mismo movimiento debemos tener en cuenta otra magnitud, a saber: la inversa de la velocidad o lentitud capaz, a su vez, de caracterizar un movimiento.

Así podemos establecer movimiento uniformemente variado con relación al tiempo. Viene caracterizado por ser constante la derivada de la velocidad con respecto al tiempo y recibe el nombre de aceleración:

$$a = \frac{d v}{d t} = \text{constante.}$$

En el movimiento uniformemente variado con relación al espacio es constante la derivada de la velocidad con relación al espacio y recibe el nombre de apresuración:

$$\frac{d v}{d s} = \text{constante} = \alpha$$

Existen además otros movimientos uniformemente variados, y son aquellos en que la lentitud o inversa de la velocidad varía con la relación a las otras dos magnitudes consideradas, espacio y tiempo.

Así hay un movimiento de lentitud uniformemente variado con respecto al tiempo, cuando permanece constante la derivada de la lentitud con respecto al tiempo:

$$r = \frac{d v^{-1}}{d t} = \text{constante}$$

En el movimiento de lentitud uniformemente variado con respecto al espacio permanece constante la derivada de la lentitud con respecto al espacio, y la llamaremos retrasación:

$$\frac{d v^{-1}}{d s} = \text{constante} = \rho$$

Estos movimientos se forman de manera diferente que los dos anteriores y no deben confundirse con los de aceleración y apresuración negativa.

Nuestra interpretación sistemática de las precipitaciones periódicas tiene presente estas consideraciones y por eso establecemos la marcha de las ondas materiales como un caso de movimiento de lentitud uniformemente variado con relación al espacio. Todo movimiento si ha de ser uniformemente variado ha de suponer constante una de ellas cuatro magnitudes antes expresadas.

Tradicionalmente se viene hablando en los movimientos uniformemente variados, de uno acelerado y de otro retardado. Según lo que veníamos diciendo sería más correcto hablar de movimientos apresurados y retrasados abarcando así la posibilidad completa de casos. Si la velocidad y la aceleración tienen el mismo signo, nos hallamos ante un movimiento apresurado; si lo tienen contrario el movimiento es retrasado.

Los movimientos uniformemente variados con respecto al tiempo (velocidad lo mismo que lentitud) presentan en un solo movimiento dos fases diferentes, una retrasativa y otra apresurativa. No son dos movimientos, sino uno solo que tiene dos fases diferentes.

Consideremos por ejemplo el caso del móvil lanzado en tiro oblicuo. Tomando todo el movimiento en su conjunto subida-bajada veríamos que forman un solo movimiento uniformemente variado, ya que la aceleración permanece invariable, determinada en valor absoluto y signo. El sentido positivo o negativo, no dependen de otra cosa sino del sistema de ejes referenciales. El signo de la aceleración es por consiguiente arbitrario, ya que en todo momento dice relación a los ejes coordenados.

La retrasación y la apresuración no son función de los ejes. Esta es positiva si el valor absoluto de la velocidad aumenta con el tiempo empleado en el movimiento. La retrasación es positiva si el valor absoluto de la velocidad disminuye con el tiempo empleado. La retrasación es positiva, si el valor absoluto de la velocidad aumenta con el tiempo empleado en el movimiento. La retrasación es positiva si el valor absoluto de la velocidad disminuye con el tiempo empleado. La retrasación será negativa si el valor

absoluto de la velocidad aumenta al aumentar el tiempo. Siempre consideramos al tiempo positivo.

Más adelante quedarán aclarados estos conceptos al examinar las fórmulas que proponemos. Dejamos esto para más adelante a fin de evitar repe-

CUADRO RESUMEN DE LOS MOVIMIENTOS UNIFORMEMENTE VARIADOS

1.º Cuando la velocidad varía uniformemente con respecto al tiempo:

$$a = \frac{d v}{d t} = \text{constante.}$$

Tiene dos fases: $\left\{ \begin{array}{l} \text{retrasativa} \\ \text{apresurativa} \end{array} \right.$

2.º Cuando la velocidad varía uniformemente con respecto al espacio:

$$\alpha_1 = \frac{d v}{d s} = \text{constante } \alpha_1 > 0: \text{ apresurado} \quad (2)$$

$$\alpha_2 = \frac{d v}{d s} = \text{constante } \alpha_2 < 0: \text{ retrasado.} \quad (3)$$

3.º Cuando la lentitud varía uniformemente con respecto al tiempo:

$$\frac{d v^{-1}}{d t} = \text{constante.} \quad (4)$$

Tiene dos fases: $\left\{ \begin{array}{l} \text{retrasativa} \\ \text{apresurativa} \end{array} \right.$

4.º Cuando la lentitud varía uniformemente con respecto al espacio:

$$\rho_1 = \frac{d v^{-1}}{d s} = \text{constante; } \rho_1 > 0: \text{ retrasado} \quad (5)$$

$$\rho_2 = \frac{d v^{-1}}{d s} = \text{constante; } \rho_2 < 0: \text{ apresurado} \quad (6)$$

Los movimientos reseñados en los lugares 5.º y 6.º, son los que tienen aplicación en los fenómenos de precipitaciones periódicas.

Creemos que tanto el 5.º como el 6.º, siempre que ρ permanezca constante, interpretan el avance de ondas materiales que forman las capas rítmicas de precipitado.

Hemos propugnado una sistematización, con el objeto de conseguir un conocimiento más profundo del fenómeno que veníamos estudiando. Esta sistematización, en su segunda parte exige una coordinación o síntesis de las diversas magnitudes que intervienen. Quedaron analizadas, en capítulos anteriores, las tres extensidades: espacio, tiempo y número de anillos o bandas. Como magnitudes extensivas que son pueden medirse directamente

sin tener que relacionarlas con otras. Su expresión es directa y no mediante un cociente indicado.

Los símbolos que utilizamos para las intensidades de primer grado son:

$$v; \lambda; \nu$$

$$v^{-1}; \lambda^{-1}; \nu^{-1}$$

Relacionadas a su vez estas intensidades de primer grado, se obtienen doce de segundo grado. El número doce es el número de combinaciones binarias de seis elementos.

De estas intensidades de segundo orden, cuatro dan lugar a los movimientos que quedaron descritos en las páginas anteriores:

$$a = \frac{dv}{dt}; \alpha = \frac{d\nu}{ds}; r = \frac{d\nu^{-1}}{dt}; \rho = \frac{d\nu^{-1}}{ds}$$

Hay otras cuatro intensidades de segundo grado que dan lugar no a movimientos, sino a estructuras:

$$\frac{d\lambda}{ds}; \frac{d\lambda}{dn}; \frac{d\lambda^{-1}}{ds}; \frac{d\lambda^{-1}}{dn}$$

Estas últimas intensidades no han recibido ningún nombre particular.

Por fin, establecemos otras cuatro intensidades de segundo grado que relacionan el tiempo y el número de anillos. Tampoco éstas han recibido ningún nombre particular.

$$\frac{d \frac{dn}{dt}}{dn}; \frac{d \frac{dn}{dt}}{dt}; \frac{d \frac{dt}{dn}}{dn}; \frac{d \frac{dt}{dn}}{dt}$$

De las 12 intensidades de segundo grado solamente hacemos uso de dos de ellas en nuestro estudio, a saber: retrasación y derivada de la longitud de onda con respecto al espacio.

La constancia de estas dos magnitudes nos sirven de fundamento para establecer las fórmulas matemáticas a las que, con suficiente aproximación, obedecen los fenómenos de precipitación rítmica.

LA DIFUSION EN LAS PRECIPITACIONES RITMICAS

Como constante en casi todos los intentos de interpretación de los fenómenos de precipitación rítmica, se mantiene la opinión de que no son otra cosa que fenómenos producidos por la difusión.

Iones que van penetrando en un medio gelatinoso y aun carente de geles, que van difundiendo hasta ponerse en contacto³⁸.

³⁸ Weimarn, P. Kolloid. Z. 37, 78, 1925.

No se demuestra cómo es influenciada la difusión por la presencia de impurezas, que son importantes en la formación de estructuras en la gelatina, y otros geles o cómo ayuda la difusión a dar diferentes coloraciones y tonalidades a las bandas.

Los iones existentes en cada volumen elemental de la disolución, se hallan animados con la misma velocidad geométrica unitaria, que viene a ser la velocidad aritmética media con que se desplaza el electrolito externo a través de la gelatina.

Velocidad material se ha llamado al producto de la velocidad geométrica por la concentración*.

Así escribiremos:

$$\text{Velocidad material} = D c$$

A pesar de que en un principio las concentraciones son idénticas en todos los puntos que contienen el ion difundente, inmediatamente después del primer precipitado (por otra parte sensiblemente instantáneo) varía la velocidad material con la situación, de manera que conocida ésta, llegaremos a saber con bastante aproximación la cantidad de sustancia que se desplaza en el sentido de la velocidad geométrica en la unidad de tiempo.

Considerando una superficie S tanto en las placas como en los tubos de ensayo, capilares, entonces su producto por la velocidad material nos dará el caudal de iones que atraviesa la superficie considerada.

Así:

$$C = S D c$$

Tendencia peculiar de la materia es distribuirse uniformemente por el medio que atraviesa, aunque no llegará a lograrse esa uniformidad completa, porque se encuentran los iones que avanzan con los iones preexistentes en el medio gelatinoso que les hacen precipitar en diferentes formas.

El fenómeno de difusión se efectúa por el paso de la materia desde los puntos en que es mayor la concentración, a aquellos en que es menor.

Esta relación comparativa de concentraciones no la establecimos refiriéndonos a electrolito interno y electrolito externo, sino el contenido de unas de las soluciones (electrolito externo).

Como en las reacciones químicas se habla de equilibrios dinámicos, lo mismo deberíamos admitir aquí señalando que también existe transferencia de materia de los puntos de menor concentración, aunque siempre sigue prevaleciendo el sentido de las concentraciones decrecientes (siempre de la manera antes expresada).

En todo caso la difusión sería tanto más intensa cuanto mayor sea el gradiente de concentraciones, supuestas iguales las restantes condiciones. Siendo c la concentración iónica del elemento que difunde y D la velocidad geométrica que no varía con el tiempo, tendremos la expresión de la primera ley de Fick:

$$d C = S D \frac{d c}{d x} d t$$

* Báscones, tesis doctoral.

En esta fórmula C es el caudal que atraviesa la superficie S . en el sentido que consideramos.

Quizá mayor importancia para nuestro estudio es la segunda ley de Fick, que nos indica la forma de distribuirse los iones que van avanzando a lo largo de los tubos o en direcciones radiales en las superficies planas. El avance únicamente lo consideramos en longitud. La expresión diferencial de la segunda ley de Fick es:

$$\frac{d c}{d t} = D \frac{d^2 c}{d x^2}$$

en la que vienen relacionadas las magnitudes de longitud, tiempo y concentración.

Los coloides en su movimiento esencialmente caótico y desordenado se rigen por estas leyes. No es de extrañar, por lo tanto, que la mayor parte de los investigadores empleen la fórmula

$$D = \frac{l^2}{2 t}$$

expresada de distintas maneras cuando tratan de interpretar los fenómenos de precipitación rítmica.

El problema que en todo caso debemos solucionar es la determinación de la mínima cantidad de materia necesaria en un instante y en un lugar determinado, para que se pueda producir la precipitación.

Siempre que se logre rebasar el producto de solubilidad de la sustancia de que se trate, obtendremos un precipitado. Así es conveniente conocer en primer lugar la concentración más probable en un instante determinado.

Supuestas las sucesivas precipitaciones, se observa necesariamente una disminución de iones que difunden, por esto el cálculo resultará en exceso difícil.

En un régimen lentamente variable (llamado régimen permanente) se puede calcular la concentración como función de las condiciones iniciales del problema.

La más probable distribución de las partículas es la que resulta cuando las concentraciones son proporcionales a las probabilidades correspondientes. Así se obtiene como valor más probable de la concentración en un punto

$$C_{r=0} = \sqrt{\frac{P^3}{\pi^3 t^3}} \int_0^{\infty} C_{t=0} e^{-\frac{P t}{t} r^2} d v$$

o bien:

$$C_{r=0} = 4 \sqrt{\frac{P^3}{\pi^3 t^3}} \int_0^{\infty} C_{t=0} r^2 e^{-\frac{P}{t} r^2} d r$$

Los valores de los símbolos son: C = concentración

P = parámetro

r = distancia

t = tiempo

v = volumen

Creemos que el valor de la fórmula se limita en nuestro caso a los primeros iones que difunden. En los sucesivos intervalos habría que tomar en consideración la disminución de iones producida al originarse el precipitado.

Entre los iones que siguen pasando a través de las sucesivas capas, gran número de ellos se emplea en aumentar los precipitados y así las capas aumentan en espesor. Después de atravesar la última capa volvería a sernos útil la fórmula anterior, aunque no pudiéramos determinar nuevas precipitaciones.

Es conocida la relación entre el coeficiente de difusión y la agitación del movimiento browniano. En el movimiento browniano no hay constancia en la velocidad, pero sí en la agitación. Una agitación constante caracteriza dicho movimiento. Identificando el coeficiente de difusión de la ley de Fick con la agitación del movimiento browniano, nos hallaremos ante una ordenación microscópica en el movimiento de partículas materiales.

RELACION ENTRE EL COEFICIENTE DE DIFUSION, AGITACION BROWNIANA Y RETRASAMIENTO

La agitación browniana es directamente proporcional al cuadrado de los desplazamientos medios e inversamente proporcional a los tiempos en ellos invertidos.

Los desplazamientos de las micelas se consideran en los diversos casos según una media aritmética, geométrica, cuadrática, etc., pero nunca los desplazamientos singulares de las micelas. La constancia es la de la agitación, pues ni la velocidad ni la aceleración son constantes. Expresando la agitación con la generalización debida, tendremos:

$$\frac{(S - S_{v=\infty})}{t - t_{v=\infty}}$$

Entendemos por s y t el espacio y el tiempo.

Por $S_{v=\infty}$ el espacio recorrido cuando la velocidad es infinita, es decir, en el proceso de precipitación rítmica cuando la lentitud es nula, el momento en que comienza la reacción.

Al establecer el origen en el momento de la velocidad infinita, nuestra ecuación, entre tiempos y espacios, ha venido a reducirse a:

$$\frac{1}{2} \rho = \frac{t_2 - t_1}{(s_2 - s_1)^2}$$

Siendo, por tanto, $[C] = T L^{-2}$

que nos indica podemos indentificar el coeficiente de difusión y la agitación browniana con el inverso del coeficiente de retrasación.

Por otra parte no podemos sorprendernos de esta coincidencia, ya que los iones acetato, magnesio, amonio, oxidrilo, cloruro..., situados en un medio liofílico, como la gelatina, tanto los electrolitos internos como los externos, que paulatinamente van penetrando en el citado medio, se tienen que mover con forme a las leyes del movimiento browniano.

Por ser esencialmente caótico y desordenado, según nos indica el cálculo de probabilidades, la situación de las micelas está más o menos determinada en cada uno de los momentos.

Aparte de esto, y en cierta manera oponiéndose a esta tendencia desordenada que rige el cálculo de probabilidades, nos encontramos con algo totalmente distinto, es decir, con una ordenación con un ritmo, en que van relacionando espacio, tiempo y número de anillos. El avance de ondas obedece a un principio ordenado que justifica el que llegue a producirse el número de anillos del precipitado, situación espacial de los mismos y el tiempo que emplearon en la formación. Todo ello, naturalmente, condicionado a la permanencia de ciertos factores. Aquí podemos prescindir de valores medios y si en la práctica los utilizamos se debe a que pretendemos compensar los errores personales y deficiencias de instrumentos de trabajo.

AVANCE DEL FRENTE ONDULATORIO

RELACIONES ESPACIO-TIEMPO

Ecuaciones fundamentales

Observando los fenómenos de precipitación llegamos a establecer la constancia de una magnitud que llamamos retrasación y viene representada por la letra ρ siendo

$$\rho = \frac{d v^{-1}}{d s}$$

tendremos también:

$$d v^{-1} = \rho d s$$

y mediante una integración nos resultará:

$$v^{-1} = \rho s + C_1$$

Cuando el espacio s sea igual a *cerro*, quedará:

$$V_{s=0}^{-1} = C_1$$

Por tanto

$$V^{-1} = V_{s=0}^{-1} \rho s$$

Como

$$V^{-1} = \frac{d t}{d s}$$

podemos expresar

$$\frac{d t}{d s} = V_{s=0}^{-1} + \rho s$$

$$d t = V_{s=0}^{-1} d s + s d s$$

y mediante integración quedará:

$$t = V_{s=0}^{-1} S + \frac{1}{2} \rho S^2 + C_2$$

Si hacemos el espacio igual a *cerro*, condiciones iniciales del problema, hallaremos el valor de:

$$C_2 = t_{s=0}$$

$$t = t_{s=0} + V_{s=0}^{-1} S + \frac{1}{2} \rho S^2$$

$$S = \frac{-V_{s=0}^{-1} + \sqrt{V_{s=0}^{-2} + 2 \rho (t - t_{s=0})}}{\rho}$$

Por estas dos ecuaciones se rigen los fenómenos de los movimientos de lentitud uniformemente variados con relación al espacio. Ahora bien, ¿el ritmo de las precipitaciones rítmicas obedece a esta ley?

Dos hechos fundamentales deberán encontrar una solución satisfactoria a través de la aplicación de las citadas ecuaciones:

Primer hecho: Ritmo espacial creciente con relación al tiempo.

Segundo hecho: Ritmo espacial decreciente con relación al tiempo.

Ambas clases de periodicidad se pueden observar en la naturaleza y de manera sistemática las hemos reproducido en la parte experimental.

Los estudios realizados con anterioridad a 1955 solamente consideraron los fenómenos de tipo creciente, ya que todavía no se habían tomado en consideración los otros de tipo decreciente o inverso, según se les llama. Además ni la Geología ni la Biología nos ofrecen ritmos inversos con la misma profusión que los directos, de tal manera que los podemos considerar como fruto de los trabajos de Laboratorio.

Las consideraciones de los investigadores han girado casi exclusivamente alrededor de las leyes de difusión y no han hecho más que adaptar las leyes de Fick a la penetración del electrolito en función del tiempo, cuando aquél atraviesa un medio gelificado.

Aunque se han logrado realizar precipitaciones rítmicas en ausencia de geles³⁹, sin embargo no han sido expresados mediante fórmulas mate-

39 Tezak, B. J. Ch. Physique 55, 307, 1958.

máticas más que los procesos verificados en medios de gelatina, agar-agar o ácido silícico.

La constante del movimiento

El movimiento de avance del frente ondulatorio viene expresado por:

$$f(s, t, v^{-1}) = 0$$

La constante de retrasación deberemos calcularla en cada caso particular, atendiendo a las múltiples circunstancias que condicionan sus distintos posibles valores.

No es tarea sencilla señalar todos los factores que pueden modificar el valor de ρ . Entre otros podremos citar:

Los medios constitutivos de las jaleas, la naturaleza y concentración de la gelatina, su riqueza en cloruros, grado de acidez, pureza, concentración, temperatura, grado de humedad, naturaleza de la luz, electrolito interno que previamente difunde en la gelatina, electrolito externo, pesos moleculares, diámetro de los tubos, naturaleza de los vidrios, espesor de las placas, etc. ...

La expresión del valor de esta constante puede adoptar distintas formas interesantes según las relaciones que nos sirvan de punto de partida.

Para hallar el valor de cada una de las constantes que intervienen en las ecuaciones fundamentales acudimos a tres pares de datos ejemplares, valores traducibles en números y que, por tanto, nos dan valores numéricos de:

$$\rho, t_0, v_0^{-1}$$

Partiendo de la constancia de ρ tomamos tres casos ejemplares:

$$t_1 s_1 \quad t_2 s_2 \quad t_3 s_3$$

es decir, tres valores del espacio con sus correspondientes del tiempo. Así simplificando las constantes tendremos:

$$t_1 = t_0 + v_0^{-1} s_1 + \frac{1}{2} \rho s_1^2$$

$$t_2 = t_0 + v_0^{-1} s_2 + \frac{1}{2} \rho s_2^2$$

$$t_3 = t_0 + v_0^{-1} s_3 + \frac{1}{2} \rho s_3^2$$

$$t_0 = \frac{\begin{vmatrix} t_1 & s_1 & s_1^2 \\ t_2 & s_2 & s_2^2 \\ t_3 & s_3 & s_3^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & s_1 & s_1^2 \\ 1 & s_2 & s_2^2 \\ 1 & s_3 & s_3^2 \end{vmatrix}}$$

$$v_0^{-1} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & t_1 & s_1^2 \\ 1 & t_2 & s_2^2 \\ 1 & t_3 & s_3^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & s_1 & s_2^2 \\ 1 & s_2 & s_2^2 \\ 1 & s_3 & s_3^2 \end{vmatrix}}$$

$$\rho = \frac{\begin{vmatrix} 1 & s_1 & t_1 \\ 1 & s_2 & t_2 \\ 1 & s_3 & t_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & s_1 & s_1^2 \\ 1 & s_2 & s_2^2 \\ 1 & s_3 & s_3^2 \end{vmatrix}} \quad (1)$$

$$\rho = 2 \frac{\frac{t_1 - t_3}{s_3 - s_1} - \frac{t_2 - t_3}{s_3 - s_2}}{s_2 - s_1}$$

Si los datos ejemplares fueran:

$s_1 t_1; s_2 t_2; s_3 v_3^{-1}$, el valor de la constante de retrasación sería:

$$\rho = 2 \frac{\begin{vmatrix} 1 & s_1 & t_1 \\ 1 & s_2 & t_2 \\ 0 & 1 & v_3^{-1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & s_1 & s_1^2 \\ 1 & s_2 & s_2^2 \\ 0 & 1 & 2s_3 \end{vmatrix}} \quad (2)$$

Este valor podríamos hallarlo con solo derivar la última fila, tanto en el numerador como en el denominador.

Con los datos ejemplares: $s_1 v_1^{-1}; s_2 s_2^{-1}$ es decir, conocidos los espacios y las lentitudes en dos dos casos distintos tendremos:

$$\rho = \frac{d v^{-1}}{d s}; \quad \rho = \frac{v_2^{-1} - v_1^{-1}}{s_2 - s_1}$$

que escribiendo en forma de determinante quedará:

$$\rho = \frac{\begin{vmatrix} 1 & v_1^{-1} \\ 1 & v_2^{-1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & s_1 \\ 1 & s_2 \end{vmatrix}} \quad (3)$$

Con los datos ejemplares: $t_1 v_1^{-1}$; $t_2 v_2^{-1}$ es decir, conocidos los tiempos y las lentitudes en dos casos distintos tendremos:

La ecuación general aplicada al caso presente:

$$t_2 = t_1 + v_1^{-1} (s_2 - s_1) + \frac{1}{2} \rho (s_2 - s_1)^2$$

Ecuación que nos dará el valor de:

$$s_2 - s_1 = \frac{-v_1^{-1} \pm \sqrt{v_1^{-2} \pm 2(t_2 - t_1)}}{\rho}$$

y deduciendo en la ecuación (3)

$$s_2 - s_1 = \frac{-v_2^{-1} - v_1^{-1}}{2(t_2 - t_1)}$$

Expresándolo en forma de determinante se escribirá:

$$2 \begin{vmatrix} 1 & v_1^{-2} \\ 1 & v_2^{-2} \\ 1 & t_1 \\ 1 & t_2 \end{vmatrix} \quad (4)$$

Si los datos ejemplares fueran: $s_1 t_1$; $s_2 t_2$; $t_3 v_3^{-1}$ eliminando s_3 entre las (1) y (2) podríamos obtener:

$$2 \begin{vmatrix} 1 & s_1 & t_1 - s_1^2 \\ 1 & s_2 & t_2 - s_2^2 \\ 0 & 1 & v_1^{-1} \end{vmatrix} \quad (5)$$

$$\rho = \frac{\begin{vmatrix} 1 & s_1 & s_1^2 - t_1 \\ 1 & s_2 & s_2^2 - t_2 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} \pm \sqrt{\begin{vmatrix} 1 & s_1 & s_1^2 - t_1 \\ 1 & s_2 & s_2^2 - t_2 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}^2 - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & s_2 & s_2^2 \\ 1 & s_1 & s_1^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & s_1 & s_1^2 - t_1 \\ 1 & s_2 & s_2^2 - t_2 \\ 1 & 0 & -t_3 \end{vmatrix}}}{\dots}$$

De manera semejante siendo los datos ejemplares: $s_1 t_1$; $t_2 v_2^{-1}$; $s_3 v_3^{-1}$ hallaríamos el valor de ρ relacionando la (3) y la (4), con lo que la constante de retrasación vendrá dada por la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{(t_1 - t_3) + (s_3 - s_1) \pm (t_3 - t_1)^2 + (s_3 - s_1)^2 v_2^{-2} + 2(t_1 - t_3)(s_3 - s_1)}{(s_3 - s_1)^2}$$

Siempre hemos hallado la constante de retrasamiento por medio de datos ejemplares que hemos podido expresar de seis maneras diferentes; puesto que aun siendo 10 los casos posibles

$$(C R_3^3 = \binom{5}{3} = 10)$$

varios de ellos se reducen a uno solo. Como el número (3) con los siguientes datos:

$$\begin{array}{l} t_1 \quad v_1^{-1}; \quad t_2 \quad v_2^{-1}; \quad s_3 \quad v_3^{-1} \\ s_1 \quad v_1^{-1}; \quad s_2 \quad v_2^{-1}; \quad s_3 \quad t_3 \\ s_1 \quad v_1^{-1}; \quad s_2 \quad v_2^{-1}; \quad s_3 \quad v_3^{-1} \end{array}$$

Como el número (4):

$$\begin{array}{l} t_1 \quad v_1^{-1}; \quad t_2 \quad v_2^{-1}; \quad s_3 \quad t_3 \\ t_1 \quad v_1^{-1}; \quad t_2 \quad v_2^{-1}; \quad s_2 \quad v_3^{-1} \\ t_1 \quad v_1^{-1}; \quad t_2 \quad v_2^{-1}; \quad t_3 \quad v_3^{-1} \end{array}$$

RELACIONES ESPACIO-NÚMERO DE ANILLOS O BANDAS

Es la relación más fácil de comprobar mediante repetidos experimentos. Según las observaciones que señalamos en la parte práctica de nuestro estudio, hay algo que permanece constante cuando comparamos el espacio con el número de anillos. Esta constancia se observa aun modificando extraordinariamente las condiciones del problema. Las variaciones del medio y la variación de los electrolitos reaccionantes, no produjeron ninguna modificación. Siempre permanece constante una magnitud que es la derivada de la longitud de onda con respecto al número de anillos o capas de precipitado. En los fenómenos de precipitación rítmica estudiados hay una peculiar estructura.

No conocemos un nombre adecuado para dicha magnitud y con objeto de no introducir vocablos nuevos que se presten a discusión, la llamaremos simplemente λ' con lo que viene a indicarse su origen de derivada de la longitud de onda. Siendo constante el valor de la magnitud de onda con respecto al número de bandas o anillos, podremos escribir:

$$\frac{d\lambda}{dn} = \lambda' \quad \text{de donde} \quad d\lambda = \lambda' dn$$

$$\lambda = \lambda' n + C_1$$

Cuando el fenómeno comienza $n = 0$

$$\lambda_{n=0} = C_1 \quad \text{de donde} \quad \lambda = \lambda_{n=0} + \lambda' n$$

Ahora bien, como según lo que antes hemos estudiado:

$$\lambda = \frac{ds}{dn} \quad \text{será} \quad ds = \lambda_{n=0} dn + \lambda' n dn$$

$$s = \lambda_{n=0} n + \frac{1}{2} \lambda' n^2 + C_2$$

En el caso de ser $n = 0$:

$$S = S_{n=0} + \lambda_{n=0} n + \frac{1}{2} \lambda' n^2$$

$$n = \frac{-\lambda_{n=0} \pm \sqrt{\lambda_{n=0}^2 + 2(S - S_{n=0}) \lambda'}}{\lambda'}$$

En estas dos ecuaciones fundamentales puestas en forma explícita se deben determinar tres parámetros:

$$\lambda_{n=0}; \quad S_{n=0}; \quad \lambda'$$

Los valores de los mismos dependen de las circunstancias en que se vayan realizando las precipitaciones.

De manera semejante a la explicada en el capítulo anterior obtendríamos los valores de los tres parámetros:

$$S_{n=0} = \frac{\begin{vmatrix} n_1^2 & n_1 & s_1 \\ n_2^2 & n_2 & s_2 \\ n_3^2 & n_3 & s_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n_1^2 & n_1 & 1 \\ n_2^2 & n_2 & 1 \\ n_3^2 & n_3 & 1 \end{vmatrix}}$$

$$\lambda_{n=0} = \frac{\begin{vmatrix} n_1^2 & s_1 & 1 \\ n_2^2 & s_2 & 1 \\ n_3^2 & s_3 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n_1^2 & n_1 & 1 \\ n_2^2 & n_2 & 1 \\ n_3^2 & n_3 & 1 \end{vmatrix}}$$

$$\lambda'_{n=0} = \frac{\begin{vmatrix} s_1 & n_1 & 1 \\ s_2 & n_2 & 1 \\ s_3 & n_3 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n_1^2 & n_1 & 1 \\ n_2^2 & n_2 & 1 \\ n_3^2 & n_3 & 1 \end{vmatrix}}$$

Para establecer con la mayor amplitud posible las leyes que rigen las relaciones espacio-número de capas, acudimos a la llamada regla de siete simple, no queriendo hacer depender las fórmulas del valor de los parámetros, ya que así pierden generalidad, concretándose excesivamente.

Empleamos seis datos conocidos de las dos magnitudes, seis casos ejemplares y con uno de los temáticos que nos den, estamos en condiciones de averiguar el último, solución del problema.

Su nombre de regla de siete, por completa analogía con la regla de tres: tres datos conocidos, dos ejemplares y uno temático, para hallar el restante.

Pues bien, aplicando esta regla y con los casos ejemplares:

$$n_1 \quad s_1; \quad n_2 \quad s_2; \quad n_3 \quad s_3$$

y los temáticos: n y s tendremos un sistema de cuatro ecuaciones en cuatro incógnitas:

$$\begin{aligned} s &= s_0 + \lambda n + \frac{1}{2} \lambda' n^2 \\ s_1 &= s_0 + \lambda n_1 + \frac{1}{2} \lambda' n_1^2 \\ s_2 &= s_0 + \lambda n_2 + \frac{1}{2} \lambda' n_2^2 \\ s_3 &= s_0 + \lambda n_3 + \frac{1}{2} \lambda' n_3^2 \end{aligned}$$

Resuelto este sistema podemos ponerlo en forma de determinante:

$$\begin{vmatrix} 1 & s & n & n^2 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 1 & s_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix} = 0$$

Al desarrollar vemos que nos da una ecuación de primer grado en s y de segundo en n , así:

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 1 & s_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix} s + \begin{vmatrix} 1 & 0 & n & n^2 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 1 & s_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix} = 0$$

Y la ecuación de segundo grado en n :

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 1 & s_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix} n^2 + \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 1 & s_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix} n + \begin{vmatrix} 1 & s & 0 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 1 & s_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix} = 0$$

Siguiendo un proceso análogo al empleado por el Dr. Gálvez y que recientemente publicó la Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, de Madrid⁴⁰ pondremos los casos posibles y las soluciones a todos los casos que pueden presentarse. Quedarán en forma de determinante de cuarto orden.

Para evitar confusiones y proceder de manera sistemática, llamaremos:

- a = pareja temática o ejemplar espacio-número de capas.
- b = pareja temática o ejemplar n.º de capas-longitud de onda.
- c = pareja temática o ejemplar espacio-longitud de onda.

Expresamos por tanto las magnitudes relacionadas espacio-número de capas con la magnitud relacionante, longitud de onda.

Hemos expresado ya el caso

$$\begin{aligned} 1.^\circ & a & a & a & a \\ 2.^\circ & b & a & a & a \end{aligned}$$

40. Gálvez, E. R. de la Real Academia de Ciencias. Madrid, LIV, 1.º, 1960.

Procedemos a derivar la primera fila de (1) con respecto al número de capas y así obtendremos la (2).

$$\begin{vmatrix} 0 & \lambda & 1 & 2n \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 1 & s_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix} = 0$$

RELACION TIEMPO-NUMERO DE ANILLOS

No es fácil determinar el momento de la aparición de las diferentes bandas de precipitado. Los precipitados cristalinos suelen acompañarse de otros precrystalinos y aun amorfos. Todo ello dificultaba la determinación exacta del factor temporal. Además no todos los precipitados tienen utilidad para el establecimiento de la ley. Así el sistema de hidróxido de magnesio, empleado más a menudo por nosotros, resulta poco práctico a causa de la relativa lentitud con que se van formando los anillos.

Otros sistemas, por ejemplo el cromato de plata, llegan a producir varias decenas de bandas en el espacio de media hora.

Teóricamente resolvimos el problema mediante el estudio de las relaciones anteriores espacio-tiempo, espacio-número de anillos, con sólo eliminar el espacio en las dos expresiones anteriores:

$$\begin{aligned} S_n &= S_{n=0} + \lambda_{n=0} (n - n_0) + \frac{1}{2} \lambda' (n - n_0)^2 \\ t_n &= t_{s=0} + V_{s=0}^{-1} (S_n - S_0) + \frac{1}{2} \rho (S_n - S_0)^2 \\ t_n - t_{s=0} &= V_{s=0}^{-1} [\lambda_{n=0} (n - n_0) + \frac{1}{2} (n - n_0)^2] + \\ &+ \frac{1}{2} \rho [\lambda_{n=0} (n - n_0)^2 + \frac{1}{2} \lambda' (n - n_0)^2] \end{aligned}$$

Llamando a los diferentes coeficientes:

$$\begin{aligned} V_{s=0}^{-1} \lambda_{n=0} &= a \\ \frac{1}{2} (V_{s=0}^{-1} \lambda' + \rho \lambda_{n=0}) &= b \\ \frac{1}{2} \rho \lambda_{n=0} \lambda' &= c \\ \frac{1}{8} \rho \lambda'^2 &= d \end{aligned}$$

Así quedaría:

$$t_n - t_{s=0} = a (n - n_0) + b (n - n_0)^2 + c (n - n_0)^3 + d (n - n_0)^4$$

El tiempo es, por consiguiente, una función de cuarto grado del número de bandas.

Nuestra deducción hecha por un camino totalmente distinto, coincide exactamente con la de Okaya, con sólo tener en cuenta que la expresión $K(n)$, polinomio en "ene", puede ser del tipo $y = k \frac{1}{n}$, en cuyo caso sería igualmente una ecuación de cuarto grado.

El término de segundo grado es igual a cero, con lo que sería un caso particular de la fórmula hallada por nosotros.

El punto de partida del investigador japonés es la constancia de la energía de precipitación.

Se emplea el sistema del cromato de plata.

Sea C_0 la concentración inicial de nitrato de plata.

Si designamos por α el coeficiente de disociación iónica, la concentración de los iones plata vendrá a ser:

$$\alpha C_0$$

e igualmente la concentración de los iones nitrato.

A la movilidad de los iones plata en el instante "t" le llamamos: μ y a la distancia sobre el eje del tubo contada a partir de la separación de los medios: l .

$$\frac{d c}{d t} = - \operatorname{div} (\mu c); \quad \mu c = - a^2 \operatorname{grad} C$$

Por tanto puede escribirse:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = a^2 \nabla^2 c + \nabla a^2 \nabla c$$

Para resolver esa ecuación diferencial nos es muy cómodo utilizar las funciones características de la integral de probabilidad. Integrada la ecuación siendo a^2 constante y teniendo en cuenta las condiciones iniciales, tendremos:

$$c = c_0 \alpha u(x) \quad \text{siendo} \quad u(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} U(x)$$

$$x = \frac{l}{\sqrt{2 a t}}$$

Como la carga negativa de los iones cromato se mueve con una movilidad μ , se puede deducir que existe una corriente cuyo potencial efectivo vendrá dado por la fórmula:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial l^2} = 4 \pi \varepsilon \alpha c$$

Efectuada la integración:

$$V = 4 \pi \alpha c_0 a^2 t u(l - p)$$

El trabajo efectuado por los iones que pasan por unidad de superficie y a una distancia l en el tiempo t , se pueden expresar por la fórmula:

$$\omega = 4 \pi (\alpha c_0 \varepsilon)^2 a^2 \int_{t=0}^t t u (l - p) k u d t$$

Para que los iones de signo diferente reaccionen químicamente el uno sobre el otro, un ión cromato con dos iones plata, es menester que cada uno de ellos deposite una cantidad bien definida de energía de precipitación.

Esta energía será constante por lo menos dentro de un mismo sistema.

Considerada la capa n que se origina a la distancia l_n en el tiempo t_n , se llega a una fórmula:

$$L_n^2 = K^2 n (1 - G n^2 + J n^3 + n^4 K (n))$$

Como se ve, siendo $K(n)$ un polinomio función de n , puede identificarse con la fórmula encontrada por nosotros.

PARTE PRACTICA

Los precipitados rítmicos ondulados, únicos de que nos hemos ocupado, se han obtenido en el laboratorio mediante procedimientos diversos, según quedó indicado. Se han empleado placas y tubos de distinto diámetro. Hemos utilizado más a menudo los tubos, ya que tenían la ventaja de proporcionar gran número de anillos, cuyas distancias podían medirse con relativa facilidad. El progreso de los iones que dan lugar a los precipitados, se puede realizar en medios gelificados por ejemplo: agar-agar, gel de sílice, gelatina, almidón, etc... Como se hizo notar, pueden realizarse también, aun en ausencia de geles. La experimentación hecha por nosotros va exclusivamente en gelatina. En la gelatina va disuelta una de las sustancias que intervienen en la reacción y que por su carácter se llama electrolito interno. La otra sustancia, por venir adicionada exteriormente, se llama electrolito externo. Siendo, por tanto, tres los factores importantes en las precipitaciones rítmicas, estudiamos el influjo de ellos, para así ver mejor el cumplimiento de las leyes establecidas en la parte teórica. Así estudiamos la gelatina, naturaleza y concentración, electrolito externo e interno en diferentes concentraciones y para sistemas distintos, influjo de la luz y de la temperatura.

Procuramos, con todos los resultados obtenidos, elegir las condiciones óptimas (tubos, placas y sustancias) para proceder a las medidas de espacio y tiempo.

GELATINAS

Todos los objetos empleados en la parte experimental fueron sometidos a una limpieza meticulosa.

Una vez lavados se pasaron por mezcla crónica caliente, a una temperatura de alrededor de 60°.

Eliminamos los residuos de la mezcla crónica en corriente de agua; se lavaron después con agua destilada.

Posteriormente se comprobaba su limpieza mediante el vapor, que no llegaba a condensarse en las paredes de los recipientes y demás utensilios.

El proceso es semejante al que observamos en este laboratorio de Co-leidoquímica cuando se trata de preparar coloides de oro al formol.

Hemos empleado cinco clases de gelatina, aunque no indistintamente.

- A. Gelatina plata, ph = 7. Fusión 32°-34° (en soluciones de 20).
- B. Gelatina industrial, ph = 6. Fusión 32°.
- C. Gelatina industrial, ph = 5. Fusión 30°.
- D. Gelatina Doesder. Laboratorios J. Suñol. Granulada, ph = 7.
- E. Gelatina Schneider, ph = 5,5. Fusión 34°.

La preparación la hacíamos de la manera siguiente:

Se pesaba una determinada cantidad de gelatina que se aproximaba a los 14 gramos. Se hacía la pesada en un granatario.

Echamos en un matraz erlenmeyer la gelatina y lo llenábamos de agua. Se mantenía a una temperatura de unos 20° a 25° por espacio de 48 horas. Por decantación nos quedábamos con la gelatina.

Más tarde modificamos la técnica empleando un aparato de ultrafiltración.

Hacíamos un número suficiente de lavados, con lo que la gelatina quedaba desprovista de la fracción soluble que lleva consigo. Según se calculó, aproximadamente un 20 % de la gelatina que habíamos pesado era eliminada con el agua de los lavados.

La gelatina que queda en el matraz se pone con agua hasta completar un peso de 100 gramos. Se deja durante 24 horas. Se pone a bañomaría y se obtiene la gelatina dispuesta para su empleo.

En otras ocasiones hemos puesto la gelatina ya lavada, con el electrolito interno antes de completar el peso de los 100 gramos. Cuando se ha conseguido una perfecta fluidez, se procede al llenado de los tubos. Hemos empleado gran variedad de ellos, tanto por la calidad del vidrio como, sobre todo, por el tamaño de los respectivos diámetros.

Los tubos eran ordinariamente de pequeño diámetro, a veces capilares, y en otras ocasiones tubos de ensayo de tamaño corriente.

Los capilares los llenábamos por succión. Introducidos en el recipiente que contiene la gelatina, quedaban llenos por succión. El extremo inferior lo cerrábamos con parafina.

Los tubos de ensayo, de pequeño diámetro, no capilares, los llenábamos con la pipeta, evitando siempre la introducción de burbujas de aire.

El contenido debe resultar perfectamente homogéneo para el estudio cuantitativo de los fenómenos.

Dejamos enfriar, a la temperatura ambiente, para que se transforme al estado de gel. Procuramos evitar los movimientos a fin de conseguir la superficie superior horizontal.

A continuación se lleva a la cámara húmeda donde tenemos una temperatura suficientemente baja y un alto contenido de humedad.

De cámara húmeda nos han servido diversos recipientes.

Los ensayos para la prueba de gelatinas los hicimos con cloruro magnésico como electrolito interno.

En sendos matraces erlenmeyer colocamos seis gramos de gelatina de cada una de las muestras a comparar; adicionamos 2,03 gramos de $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y señalamos los matraces con las letras correspondientes a cada una de las muestras.

Terminadas las operaciones antedichas, hicimos tres series de seis tubos de cada uno de los matraces (ensayo, pequeño diámetro, capilares).

Prescindimos de la segunda serie.

Procedemos al llenado de los tubos de las series restantes, pasadas 24 horas después de su colocación en la cámara húmeda.

En la parte superior ponemos el hidróxido amónico de densidad $0,91 = 24 B$ conteniendo aproximadamente 25 % en NH_3 .

Antes de elegir la gelatina más conveniente para nuestros ensayos, procuramos observar en ellas las características siguientes:

- a) Número de bandas.
- b) Dimensiones de las mismas.
- c) Nitidez y precisión.
- d) Duración después de obtenidas.
- e) Separación entre las bandas.
- f) Velocidad de aparición.

La primera observación que hicimos fue que en todas las gelatinas se produjeron precipitados rítmicos de hidróxido de magnesio.

Con todo, ni las series de los tubos de ensayo, ni los de los capilares resultaron completamente iguales.

Entre los tubos de las mismas series desecharnos los que se apartaban más del promedio.

Gelatina A: dio 7 bandas en los tubos de ensayo, y 11 en los tubos capilares. Bandas estrechas que partían casi desde el punto de contacto de los electrolitos interno y externo.

Se conservaron bien las de los tubos de ensayo; las primeras de los tubos capilares fueron desapareciendo lentamente enturbiando la gelatina. Las bandas eran perfectamente perpendiculares al eje del tubo. Tardaron en aparecer ocho días.

Gelatina B: 5 bandas en los tubos de ensayo; 6 en los tubos capilares. Menos definidas que en la gelatina A. Menor separación entre las bandas. Se conservaron bien.

Gelatina C: 4 bandas en los tubos de ensayo, si bien la primera con muy pequeña distinción del primer gran precipitado. En los tubos capilares aparecieron igualmente 4 bandas. Cayeron pronto.

Gelatina D: 6 bandas en los tubos de ensayo y hasta 13 en los capilares. Los precipitados claros y definidos. Presentaban completa regularidad y tardaron siete días en aparecer las bandas en los tubos de ensayo, y quince días en aparecer las 13 de los tubos capilares.

Empleamos en nuestro estudio indistintamente las gelatinas

A y D

Si no hay un choque fuerte o numerosas vibraciones, se conservan las bandas durante mucho tiempo.

INFLUJO DE LA CONCENTRACION DE LA GELATINA

Como observación de tipo general, hemos comprobado que se consiguen precipitados rítmicos siempre que la disolución, más o menos concentrada de gelatina, llega a gelificar.

No hemos visto en ningún caso un límite inferior, por descenso del tanto por ciento de gelatina, si es que se ha conseguido el mínimo necesario para gelificar.

La concentración excesivamente elevada ha impedido la producción de bandas. El hecho de tener que trabajar con gelatinas no completamente purificadas hacía perder exactitud a las determinaciones de la verdadera concentración.

Desde que usamos el ultrafiltro como dializador, conseguimos una mayor fijeza en los diferentes ensayos.

Siempre restamos un 20 % al peso de gelatina, ya que consideramos ser aproximadamente el porcentaje de la fracción soluble.

No tomamos en consideración la pequeña cantidad de impurezas que podía retener el papel de filtro, puesto que las alteraciones, no muy elevadas, de concentración no se reflejan en el número de bandas, ni en el tiempo de la producción, ni en la forma adoptada por los precipitados.

Serie de seis tubos.

Utilizamos como electrolito interno acetato magnésico del 2 % y como electrolito externo hidróxido de magnesio, del 25 % de concentración en NH_3 .

La temperatura de la experiencia fue de 2-1.°.

<i>Gelatina en tanto por ciento</i>	<i>Núm. de bandas</i>
2	5
3,5	7
5	6
7	6
10	5

Modificando el electrolito interno y permaneciendo las mismas condiciones que en la experiencia anterior, el tiosulfato magnésico es del 3 %.

<i>Gelatina en tanto por ciento</i>	<i>Núm. de bandas</i>
2	7
3.5	8
5	7
7	7
10	4

El número de bandas que señalamos es el que continúa claramente diferenciado, después de pasar unos 10 días, ya que al principio aparecen numerosas bandas opalescentes, las cuales se van juntando a medida que transcurre el tiempo.

Algunas veces aparecen deformaciones en los anillos, pero no creo puedan atribuirse, como causa principal al menos, a la concentración de la gelatina; más bien aquéllas obedecen a la naturaleza de la gelatina, variación de temperaturas, movimiento de la cámara, etc.

Después de múltiples experimentos debemos afirmar que con el aumento de la concentración de la gelatina varía ligeramente el número de bandas, aumentan en anchura y profundidad y aumentan así mismo los intervalos de separación entre los distintos precipitados.

Esta última peculiaridad la hemos tenido en cuenta al pretender obtener pocas bandas, anchas y distanciadas que facilitan el contaje y la medida de las distancias, de manera que se aproxima más al cumplimiento de las leyes del movimiento de lentitud uniformemente variado con respecto al espacio, siendo constante la magnitud retrasación.

Hemos observado que los resultados obtenidos utilizando la gelatina recién preparada y gelificada con el electrolito interno, diferían, no poco, de los que se conseguían cuando la habíamos dejado reposar por algún tiempo.

La permanencia prolongada, antes de poner en contacto con el electrolito interno, ocasiona la formación de precipitados más compactos e irregulares.

No pudimos encontrar una ley que determinase la relación existente entre el número de bandas aparecidas y el tiempo que permanecía la gelatina antes de ser utilizada.

Los mejores resultados se conseguían al dejar reposar la gelatina durante un tiempo que oscilaba entre 24 y 48 horas.

Así la mayoría de las experiencias se han realizado con gelatinas que llevaban en la cámara húmeda por lo menos 24 horas.

El influjo del *ph* de las soluciones empleadas está considerado implícitamente, al estudiar la misma naturaleza de las gelatinas.

El punto de partida de las experiencias es de ordinario gelatinas neutras; en su totalidad de elevado punto de fusión.

Influjo de *ph* lo acusan los sistemas empleados, cualquiera que sea la naturaleza de los componentes. Así en el cromato de plata, carbonato de

plata, iodato de plomo, hidróxido de magnesio...; por otra parte es natural que influya no poco el *ph* en las precipitaciones rítmicas, pues trae como consecuencia la modificación de la solubilidad en los productos reaccionantes.

La gelatina ordinaria tiene un *ph* que oscila entre 5,5 y 6,4.

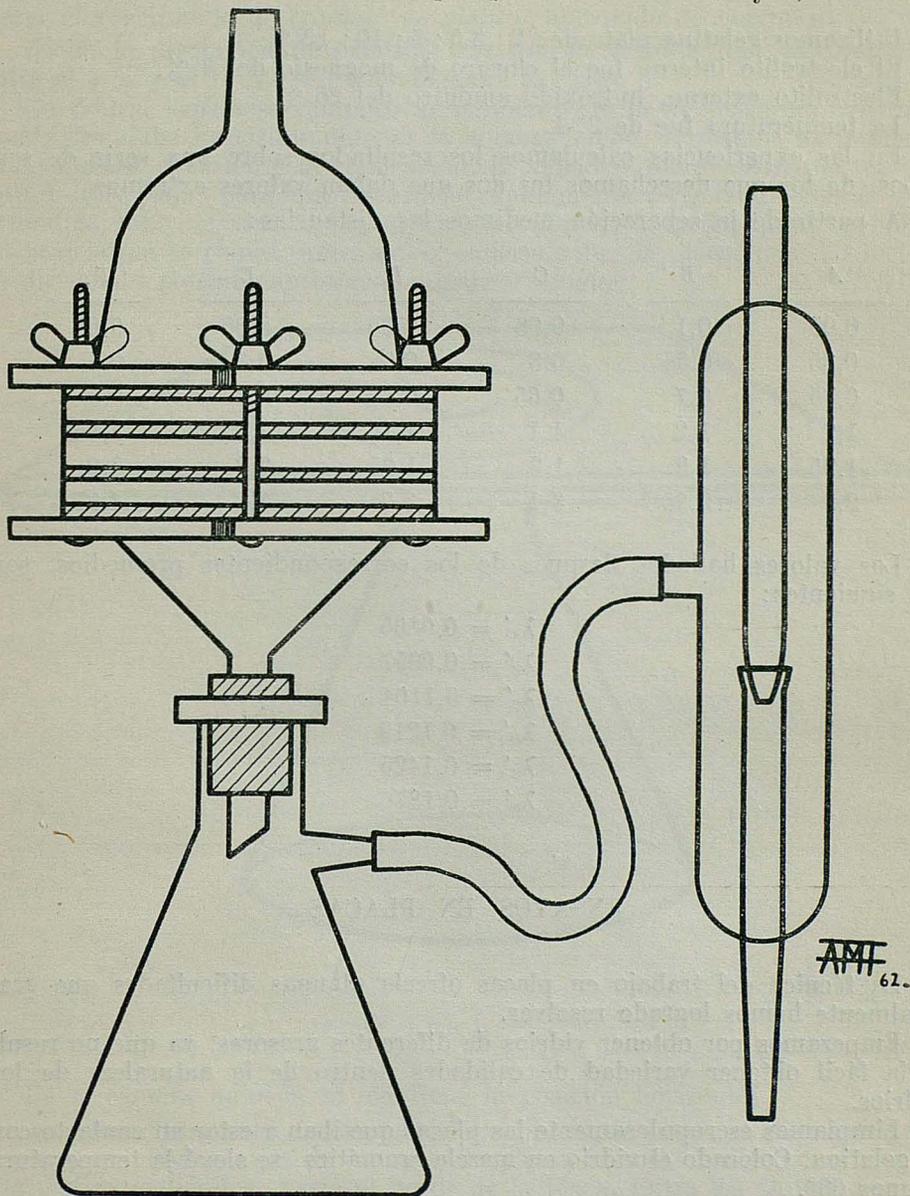


FIG. 1

VARIACION DEL COEFICIENTE
CON LA CONCENTRACION DE LA GELATINA

Utilizamos gelatina plata de: 2; 3,5; 5; 10; 12 %.

El electrolito interno fue el cloruro de magnesio del 3 %.

Electrolito externo, hidróxido amónico del 25 %.

La temperatura fue de 2°-1.

En las experiencias calculamos los resultados sobre una serie de seis tubos, de los que desechamos los dos que daban valores extremos.

A partir de la separación medimos las distancias:

<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
0,05	0,1	0,08	0,05	0,05	0,05
0,35	0,35	0,3	0,3	0,3	0,4
0,75	0,7	0,65	0,65	0,7	0,9
1,2	1,2	1,1	1,15	1,3	1,85
1,95	1,9	1,9	1,95	2,3	3,2
2,9	2,95	3,1	3,2	3,7	4,95

Los valores hallados después de los correspondientes promedios, son los siguientes:

$$\lambda'_A = 0,0835$$

$$\lambda'_B = 0,0957$$

$$\lambda'_C = 0,1104$$

$$\lambda'_D = 0,1219$$

$$\lambda'_E = 0,1425$$

$$\lambda'_F = 0,187$$

ENSAYOS EN PLACAS

La técnica del trabajo en placas ofrecía algunas dificultades que gradualmente hemos logrado resolver.

Empezamos por obtener vidrios de diferentes grosores, ya que no resultaría fácil obtener variedad de calidades dentro de la naturaleza de los vidrios.

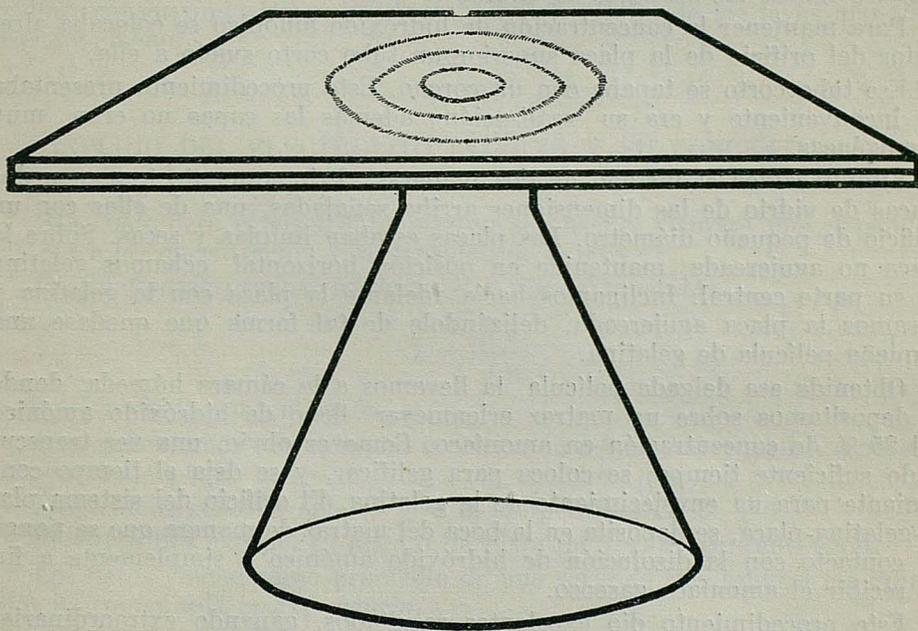
Limpiamos escrupulosamente las placas que iban a estar en contacto con la gelatina. Colocado el vidrio en mezcla cromática, se elevó la temperatura a unos 60°.

Lavada primeramente con agua corriente, se pasó después por agua destilada. Permaneció la placa dentro de la cápsula, donde se calentó con la

mezcla crómica mientras, sostenida mediante un agitador de vidrio, se recogía en un frasco la mezcla crómica utilizada. El lavado lo hicimos en la misma cápsula. Una vez lavada y pasada por la comprobación del vapor, la llevamos a la estufa hasta un perfecto desecado. La placa la tomábamos siempre por sus dos extremos opuestos, donde ciertamente no había de llegar el precipitado de cromato de plata o hidróxido de magnesio.

Hecha la disolución de gelatina con concentraciones que han oscilado entre el 5 % y el 15 %, se extiende sobre la placa.

No podría esperarse tampoco al momento de la gelificación, pues entonces resultaba imposible obtener la homogeneidad. Buscamos un momento de fluidez, próximo a la gelificación. El vidrio se mantiene a una temperatura muy baja, para que se enfríe rápidamente la gelatina fluida. Así extendida sobre el vidrio, se lleva a una cámara húmeda, donde gelifica. En la gelatina se coloca, antes de extenderla sobre la placa, una disolución de dicromato potásico aproximadamente 0'2 molar.



AMI
62.

FIG. 2

En la cámara húmeda se mantiene la posición horizontal.

Al colocar una gota de disolución de nitrato de plata, se obtienen hermosos precipitados rojos de cromato de plata. Forman anillos concéntricos que van extendiéndose hasta el borde de la placa. Entre los anillos de cromato de plata se van formando también otros más estrechos de cloruro de plata, debidos al contenido en cloro de la gelatina.

Esta poliperiodicidad hacía menos interesante las placas de cromato y pretendimos lograr las placas de hidróxido de magnesio.

Se pudo observar que si utilizamos amoníaco como electrolito interno y cloruro de magnesio como electrolito externo, no hay producción de anillos. Por esto hubimos de seguir utilizando el hidróxido de amonio como electrolito externo. Sin embargo el carácter volátil del amoníaco dificultaba su empleo. No podríamos colocar simplemente una gota de hidróxido amónico y esperar que su difusión a través de la gelatina originase ritmos de precipitado. Solamente conseguíamos el primer precipitado de bastante grosor.

Placas de 16 por 12. En cada uno de los lados de dicha placa se colocan tiras de vidrio pegadas a la placa con bálsamo de Canadá. Así quedaba un recipiente prismático de pequeña capacidad ocupado por la gelatina. Una vez lleno y rebosando la gelatina, se hacía deslizar la placa de vidrio agujereada de tal manera, que quedase justamente llena sin ningún espacio vacío, evitando las burbujas de aire.

Para mantener la concentración de hidróxido amónico se colocaba alrededor del orificio de la placa superior un tubo corto sujeto a ella.

Ese tubo corto se tapaba con un corcho. Este procedimiento presentaba un inconveniente y era su realización; además las capas no eran muy homogéneas.

Simplificamos el método de dos maneras: Primeramente tomamos dos placas de vidrio de las dimensiones arriba señaladas, una de ellas con un orificio de pequeño diámetro. Las placas estaban limpias y secas. Sobre la placa no agujereada, mantenida en posición horizontal, echamos gelatina en su parte central. Inclínamos hacia adelante la placa con la gelatina y pasamos la placa agujereada, delizándola de tal forma que quedase una pequeña película de gelatina.

Obtenida esa delgada película, la llevamos a la cámara húmeda, donde al depositamos sobre un matraz erlenmeyer, lleno de hidróxido amónico del 25 % de concentración en amoníaco. Como es obvio, una vez transcurrido suficiente tiempo, se coloca para gelificar, y se deja el tiempo conveniente para un envejecimiento de la gelatina. El orificio del sistema placa-gelatina-placa, se deposita en la boca del matraz de manera que se ponga en contacto con la disolución de hidróxido amónico o simplemente a fin de recibir el amoníaco gaseoso.

Este procedimiento dio excelentes resultados, ganando extraordinariamente en la preparación de los ensayos.

Trabajamos a distintas temperaturas: 20°-4 y 2°-1; con gelatina del 8 % al 12 % obtuvimos anillos de hidróxido de magnesio perfectamente definidos. El número de anillos no pasó de cinco. Variando las concentraciones del electrolito interno, desde 0'5 % al 5 %, siempre se lograron buenos resultados. El electrolito externo fue siempre un hidróxido amónico del 25 % de concentración en amoníaco.

El cambio de los electrolitos internos: acetato, sulfato, tiosulfato, no hizo variar el proceso, siendo los resultados prácticamente los mismos en orden a la separación de los anillos y al número de ellos. Entre todos estos

aniones del magnesio, usamos preferentemente el acetato, porque se observa el fenómeno con mayor nitidez.

A veces los anillos formados eran puntuales aun a simple vista y siempre muy delgados. Finalmente pensamos modificar el procedimiento con resultado satisfactorio. Depositada la capa de gelatina sobre una placa, la dejamos gelificar, de manera que se forme una película consistente en la parte superior. Después introducíamos esta placa que lleva la gelatina en un recipiente con agua muy fría. Se coge después la placa agujereada y dentro del agua se le hace deslizar sobre la placa de gelatina, de suerte que se evite la producción de burbujas entre ambas placas. Así se consigue una capa de gelatina cuyo espesor oscila entre 1,5 y 2,5 milímetros.

Desde el momento en que se logró un espesor aceptable, eliminando el excesivo influjo de las paredes del vidrio, se puede trabajar con estos electrolitos en tan buenas condiciones como con los electrolitos de Ag.

El mismo número de anillos se elevó hasta siete, a veces hasta nueve o diez, conservando las propiedades para el estudio de las leyes que rigen este fenómeno

INFLUJO DEL ELECTROLITO INTERNO Y SU CONCENTRACION

Sea cualquiera el electrolito interno se observa siempre una dependencia entre la concentración y la densidad de anillos.

En numerosas pruebas se demuestra que la constante:

$$\lambda = \frac{d s}{d n}$$

es función de la concentración.

Experimentamos por ejemplo, la variación del CO_3Na_2 en orden a obtener carbonato de plata.

Empleamos gelatina del 3,8 % a la temperatura de $2^\circ \pm 1$.

El electrolito externo es nitrato de plata de 5 % de concentración.

Los datos vienen como promedio de una serie de tres tubos a los quince días de comenzada la experiencia.

CO_3Na_2 en tanto por ciento

Núm. de bandas

CO_3Na_2 en tanto por ciento	Núm. de bandas
0,25	Precipitado continuo
0,23	" "
0,20	10
0,15	5
0,12	4
0,10	3
0,08	0
0,06	0

El cloruro magnésico ofrece mayor margen de variación en orden a obtener precipitados de hidróxido de magnesio.

Con gelatina del 3,5 % trabajamos a la temperatura de $2^\circ \pm 1$.

Como electrolito interno el cloruro de magnesio.

Electrolito externo hidróxido de amonio con 25 % en NH_3 .

En una serie de seis tubos eliminamos dos de ellos utilizando en los resultados un promedio de los otros cuatro, a los quince días de comenzada la experiencia.

Cl_2Mg en tanto por ciento	Núm. de bandas
20	2
15	4
10	6
5	6
4	8
3	8
2	8
1	11
0,9	10
0,8	7
0,6	9
0,4	6
0,2	5

El electrolito interno es el acetato de magnesio cuyos porcentajes vamos variando según se indica a continuación:

$(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Mg} \cdot 4 (\text{H}_2\text{O})$	Núm. de bandas
20	Precipitado continuo
15	" "
10	4
5	6
4	6
3	7
2	9
1	8
0,9	12
0,8	10
0,6	8
0,4	9
0,2	8
0,1	5
0,05	5

Preparamos una nueva serie de seis tubos en la que pusimos como electrolito interno el tiosulfato de magnesio.

Los porcentajes fueron modificándose, permaneciendo los demás datos como en experiencias anteriores:

$S_2O_3Mg \cdot 6H_2O$	Núm. de bandas
5	7
4	8
3	8
2	9
1	7
0,5	7
0,1	5

No hemos visto en ningún caso que exista una ley matemática que ligue el número de bandas con la concentración del electrolito interno. Únicamente hemos llegado a experimentar y comprobar que dentro de ciertos límites de concentración el número de bandas llega a ser máximo. Son las condiciones más favorables.

INFLUJO DEL ELECTROLITO EXTERNO

Si se mantiene la concentración del electrolito externo dentro de límites convenientes, la variación en el número de precipitados es relativamente pequeña. Sin duda no llega a alcanzar la importancia de la modificación del electrolito interno.

Haremos mención únicamente de dos pruebas con acetato magnésico y sulfato magnésico.

La experiencia se hizo con gelatina del 3,5 % en una serie de seis tubos de los que eliminamos uno.

El electrolito interno fue acetato magnésico con una concentración del 5 % aproximadamente. Se verificó en cámara húmeda con temperatura de 2° — 1.

Porcentajes de NH_3	Núm. de bandas
25	7
12,5	7
6,25	6
3,125	6
1,06	3

Manteniendo las mismas condiciones de temperatura e idénticas concentraciones para la gelatina y el sulfato de magnesio (empleado en lugar del acetato) fuimos modificando las concentraciones del hidróxido amónico.

Porcentaje del NH_3	Núm. de bandas
25	8
12,5	6
6,25	5
3,125	3

Semejantemente ocurre con el cloruro magnésico sin que el número de bandas varíe de manera notable.

El número de bandas está contado a los catorce días de comenzada la experiencia. En general creemos puede trabajarse en mejores condiciones, con concentraciones elevadas del electrolito externo. Por esta razón hemos procurado en la parte experimental, que no disminuyese de manera notable la concentración del amoníaco, empleando para ello cantidades superiores a las necesarias para la reacción. Cuando se utilizaron tubos estrechos renovamos el amoníaco de la cámara superior.

Tan importante como la concentración de cada uno de los electrolitos es la relación entre el electrolito interno y el externo. En todo caso debe mantenerse dicho cociente entre determinados límites para que puedan producirse los precipitados en forma de bandas o capas.

Gelatina 3,5 %. Temperatura $7^\circ \pm 5^\circ$. Electrolito interno AsO_3Na_2 . Electrolito externo NO_3Ag 5/17 N. Bandas de AsO_3Ag_3

$\frac{C_1}{C_2}$	Núm. de bandas
$\frac{153}{160}$	24
$\frac{17}{32}$	25
$\frac{119}{320}$	23
$\frac{51}{320}$	22
$\frac{17}{160}$	16
$\frac{17}{320}$	10

Gelatina 3 %. Temperatura $7^\circ \pm 5^\circ$. Electrolito IO_3K . Electrolito externo $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Bandas de $(\text{IO}_3)_2\text{Pb}$.

$\frac{C_1}{C_2}$	Núm. de bandas
$\frac{25}{190}$	Precipitado sin distinción
$\frac{18}{190}$	21
$\frac{16}{190}$	19

14	
<hr/>	18
190	
12	
<hr/>	16
190	
10	
<hr/>	16
190	
8	
<hr/>	15
190	
6	
<hr/>	13
190	
4	
<hr/>	11
190	
1	
<hr/>	4
190	

Semejantemente ocurre con el Cl_2Mg . Aunque la relación de concentraciones C/C_i influye en el número de bandas, no creemos completamente exacta la afirmación de Lincoln y Hillyer: si la relación de las concentraciones del electrolito externo e interno permanece constante se obtiene la misma distribución de los precipitados con tal que sean los mismos la concentración de la gelatina y la temperatura. Es menor el influjo de la concentración de electrolito externo.

LA TEMPERATURA EN LAS PRECIPITACIONES

Sobre la importancia de la temperatura en los ritmos de precipitados hemos hecho las siguientes observaciones:

A) Con aumento de temperatura se da también mayor rapidez en la aparición de las bandas.

B) Su número aumenta.

C) Intervalos más estrechos entre las mismas bandas.

Hemos experimentado la variación con la temperatura en el cromato de plata, iodato, arseniato y carbonato de plata, hidróxido de magnesio, ferricianuros de cobalto y níquel.

Iodato potásico del 5 % como electrolito interno; nitrato de plata del 3,4 % electrolito externo en medio gelatinoso del 3 % de concentración. Se obtienen precipitados de yodato de plata.

<u>Temperaturas en grados centígrados</u>	<u>Núm. de bandas</u>
2°	15
14°	16
22°	20

Cambiamos el electrolito interno poniendo arseniato sódico del 2 % y aumentamos la concentración del nitrato de plata a 6 %, conservando la gelatina en la misma proporción que en la experiencia anterior. Utilizamos tres tubos de la serie de 6.

<i>Temperaturas en grados centígrados</i>	<i>Núm. de bandas</i>
2°	13
14°	15
22°	15

Las observaciones sobre el hidróxido de magnesio se hicieron, sobre 4 tubos de una serie de 6, empleando el acetato magnésico como electrolito interno, en concentración del 3 %; como electrolito externo el hidróxido amónico del 25 % en amoníaco y la gelatina del 4 %.

<i>Temperaturas en grados centígrados</i>	<i>Núm. de bandas</i>
2°	7
14°	10
22°	11

Como indicábamos al principio destacan más las otras dos cualidades del fenómeno, velocidad de aparición en las bandas y proximidad entre ellas.

El número de bandas está medido después de 12 días de comenzado el experimento. Generalmente no sufren modificaciones en el transcurso del tiempo.

LA LUZ EN LOS FENOMENOS DE PRECIPITACION RITMICA

Los sistemas estudiados son fotosensibles, aunque no todos acusan de igual manera los efectos luminosos. Las precipitaciones que se verifican a la luz forman capas más delgadas. En muchas ocasiones ni siquiera llegan a formarse enteramente capas o bandas de precipitado. Junto a las paredes de los tubos se adhieren los precipitados quedando reducidos a meros anillos similares a los obtenidos en placas.

Es difícil conseguir buenos precipitados útiles para el cálculo de ritmo directo. Por el contrario con ferricianuro se han obtenido depósitos característicos de ritmo inverso.

En el verano de 1959 obtuvimos varias series bastante perfectas en tubos de estrecho diámetro. Se verificó la experiencia a una temperatura media cercana a los 23°. Expuestos los tubos a la luz solar y con variaciones de temperatura no se pudieron cumplir las leyes que rigen los procesos, ya que quedaban modificados por las frecuentes fluctuaciones.

Los precipitados de ritmo decreciente fueron de ferricianuro de níquel y ferricianuro de zinc.

Circunstancias particulares impidieron emplear esas experiencias en orden a la investigación.

Como fenómeno general observé en todos los sistemas fotosensibles, hechos con diversos electrolitos y diferentes concentraciones (tanto en los electrolitos internos como externos) un aumento en el número de bandas, mayor velocidad en su aparición, la constante $\lambda = \frac{d s}{d n}$ aumenta con la luz. se hace menor el espacio entre dos precipitados consecutivos.

Por eso preferimos experimentar en la oscuridad, así los intervalos: $S_n - S_{n-1}$ resultaban más aptos para la determinación y comprobación de las leyes. Con esto también quedaba eliminado el influjo de las radiaciones de diferentes longitudes de onda.

La posición de los tubos en la cámara húmeda no ha ejercido influjo digno de consideración, en la formación de los precipitados. Las series hechas en las distintas posiciones, verticales, formando ángulos de 45°, 90°, 135°, 180°, no hizo variar ni el número, ni la calidad de los precipitados, ni el tiempo invertido en su producción. Creemos que las pequeñas alteraciones percibidas, no excedieron de las que suelen presentarse dentro de una misma serie en idénticas condiciones. Factores, no fáciles de determinar, causan las modificaciones antes señaladas.

El movimiento iónico se realiza sin tener que contar para nada la situación de los tubos. La inversión de los tubos no ejerce ningún influjo. En cambio la inversión de los electrolitos tiene importancia extraordinaria, llegando incluso a la desaparición del fenómeno de precipitaciones rítmicas.

Invertidos los electrolitos, en el sistema hidróxido de magnesio, no se lograron resultados positivos por más que se modificaron extraordinariamente las condiciones del sistema.

Hicimos variar las concentraciones del hidróxido amónico, empleando como electrolito interno. Realizamos pruebas en concentraciones de NH_3 : 25 %, 12,5 %, 7,25 %, 3,125 %, 2 %, 1 %, 0,5 %, 0,425 %, 0,1 %, 0,05 %. En ninguna de ellas se consiguieron precipitados formando bandas. Empleamos como electrolitos internos sales de magnesio % cloruros, acetatos, sulfatos y tiosulfatos, modificando gradualmente las concentraciones. Los resultados obtenidos no experimentaron ninguna variación. Es posible que los iones magnesio encuentren gran dificultad en avanzar a través del medio gelatinoso. Ensayamos sistemas diferentes con el fin de comprobar este fenómeno. Disolviendo la gelatina con ferricianuro potásico, hemos obtenido bandas de ferricianuro de cobalto, zinc, níquel y plata, si se ponían las sales respectivas como electrolito externo. La inversión de los electrolitos hizo desaparecer el fenómeno.

El ión ferricianuro no penetra en la gelatina como vimos antes no penetraba el ión magnesio. Cabe, sin embargo, la interpretación de que las sales amónico-magnésicas no permiten la precipitación del hidróxido magnésico.

RITMOS INVERSOS

Intentamos obtener precipitados de ritmo decreciente con sales de magnesio e hidróxido amónico. Para ello fuimos variando las condiciones de las

experiencias fijándonos especialmente en la acidez de la gelatina. En todos los casos se obtuvieron únicamente precipitaciones periódicas crecientes.

Desistimos de conseguir buenos resultados y cambiamos el electrolito interno, sales crómicas en su lugar con objeto de obtener en medio neutro precipitados rítmicos decrecientes de hidróxido de cromo. Igualmente los resultados fueron negativos, por tanto recurrimos a técnicas ya ensayadas por algunos investigadores y de cuya eficacia en orden a conseguir ritmos decrecientes teníamos constancia. Así pues ensayamos con ferricianuro.

Seguimos el procedimiento anterior tanto en la preparación de la gelatina como en el llenado de los tubos. Empleamos $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}$ de la casa Merck. Preparamos soluciones de cinco tipos distintos de concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$.

A	0,005	M
B	0,01	M
C	0,02	M
D	0,03	M
E	0,04	M

Como se trataba de electrolito interno preferimos utilizar estas concentraciones, puesto que habíamos observado que las grandes concentraciones dan pocas bandas y no demasiado distantes. Resultados positivos obtuvimos con disoluciones de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$ 0,01 M. Nosotros utilizamos las cinco concentraciones arriba dichas. La gelatina utilizada fue de diversas concentraciones 2 %, 3 %, 5 %, 4 %, 5 % y 6 %. Como teníamos que trabajar con temperaturas bajas si queríamos tener una estabilidad relativa de temperatura prescindimos de mayores concentraciones en gelatina. Como electrolito externo utilizamos sales de cobre, sales de cobalto, sales de níquel, sales de cinc, sales de plata. Entre las sales de cobre preferimos utilizar los Cl^- en lugar de los NO_3^- . Estos no nos dieron resultado positivo. En las pruebas sucesivas se obtuvieron mejores resultados empleando los cloruros.

De las sales de cobalto utilizamos acetatos, nitratos, cloruros, con preferencia los nitratos y acetatos. Entre las sales de Zn se hicieron pruebas con acetato, nitrato y cloruro; también empleamos sal de Mohr como el electrolito externo.

La poliperiodicidad advertida, sobre todo en las experiencias con sulfato ferroso amónico dificultaba la percepción de las bandas. Se observaron diversas variaciones en la coloración de las bandas. Esta misma coloración disminuía el contraste entre bandas y espacios vacíos, debiendo observarlas por reflexión o por transparencia.

Las medidas hechas no fueron tan precisas como las del hidróxido de magnesio o el cromato de plata. Con todo fueron lo suficientemente precisas para apreciar el cumplimiento de las leyes establecidas para las precipitaciones de ritmo creciente. Como señalaremos en las gráficas las constantes cambien de signo. Así las leyes establecidas llegan a ser de tipo tan general que abarcan las dos series de fenómenos reduciéndolos a un solo. El hecho de ver cumplidas las leyes del movimiento de lentitud uniformemente variado con relación al espacio en las precipitaciones de ritmo decreciente

nos inclina a dar realidad física al sexto de los movimientos estudiados en la parte teórica.

ELECTRÓLITOS FUERTES

Trabajamos preferentemente con sales magnésicas. Aunque el número de bandas sea muy inferior al que se logra al tratar los cromatos con sales de plata, estas bandas blancas quedan muy destacadas en grandes espacios vacíos de precipitado. Por esto hemos creído más útil el sistema de hidróxido de magnesio para medir las distancias en relación con el número de anillos o bandas. La ley del movimiento de lentitud uniformemente variado con respecto al espacio se comprobaba mejor con el sistema de cromato de plata, puesto que se producen numerosos anillos en un tiempo pequeño.

Para el sistema de hidróxido de magnesio empezamos los ensayos con el cloruro magnésico como electrólito interno, seguimos posteriormente con las sales magnésicas nitrato, acetato, sulfato y tiosulfato. De estas sales descartamos pronto, los nitratos ya que se conseguían con dificultad y no eran de mucha duración.

En nuestras experiencias hemos observado que se obtienen mejor las bandas de precipitado a medida que disminuye el grado de disociación. Creemos probable que la existencia de muchos iones libres es un inconveniente para lograr precipitaciones rítmicas.

Sin duda ninguna que no es pequeño el influjo del grado de disociación de los electrolitos en orden a conseguir precipitaciones rítmicas. Es muy probable que también estén condicionadas las bandas a la naturaleza del anión como se comprobó en los nitratos.

Siguiendo el estudio del grado de disociación, empleamos las bases fuertes: hidróxidos sódico y potásico. Hicimos los ensayos tanto en tubos como en placas.

Primeramente dos series en tubos de 90 experiencias utilizando:

Electrolito interno el cloruro de magnesio en las proporciones de: 10 % ; 8 % ; 6 % ; 4 % ; 3 % ; 2 % ; 1 % ; 0,5 % ; 0,1 % ; 0,5 %.

Electrolito externo, en una el hidróxido sódico y en otra el hidróxido potásico con las concentraciones: 1 % ; 3 % y 5 %.

Gelatinas del 3 % ; 6 % y 9 %.

La temperatura fue siempre de $2^{\circ} \pm 1^{\circ}$.

Después hicimos otras dos series en tubos de 90 experiencias en las que modificamos el electrolito interno empleando el acetato magnésico.

En todos los casos obtuvimos precipitados continuos sin que se pudiera apreciar ritmo alguno. No había espacios propiamente vacíos, aunque se notaba tres o cuatro bloques diferentes.

Ensayamos después una concentración de hidróxido potásico en la que los iones oxhidrilo fueran aproximadamente los mismos que se dan en hidróxido amónico. Así preparé una disolución de hidróxido potásico e hidróxido sódico. La primera contenía 2,24 g/l y la segunda 1,16 g/l.

Al cabo de 4 días, aparecían tres precipitados diferenciados pero también sin ningún espacio vacío. La forma no sufrió modificaciones aunque

las proporciones de las bases fuertes no fuesen la misma Creíamos que el empleo de estas bases impedía la formación de anillos.

Con ensayos realizados en placas pudimos obtener anillos bien definidos. La parte central de la placa quedaba cubierta de un precipitado continuo de hidróxido magnésico. A considerable distancia aparecen tres anillos bien definidos, también de hidróxido de magnesio. Las distancias del anillo central al primero y tercero, nos hace pensar que podrá tratarse de un ritmo decreciente. Como no hemos conseguido más de tres anillos, nos resulta imposible comprobar la verificación de la ley.

Como fenómeno peculiar hemos conseguido anillos intermedios, microsurcos, en número bastante crecido según puede apreciarse en la microfotografía.

MEDIDAS DE ESPACIOS-TIEMPOS NUMERO DE BANDAS EN TUBOS DE PEQUEÑO DIAMETRO

Para la medida de distancias empleamos el catetómetro. Hacemos tres lecturas y promediamos los resultados. Los datos corresponden a la experiencia 53 A. El precipitado es de cromato de plata. Gelatina plata del 12 % de concentración. Se realiza la experiencia a la temperatura de $2^\circ \pm 1^\circ$. Concentración del dicromato potásico 0,01 molar. Nitrato de plata concentrado.

De la serie de seis tubos rechazamos dos para utilizar los cuatro restantes.

Con el fin de que las diferencias fueran apreciables, prescindimos de las primeras bandas de precipitado y consideramos desde la 12 en adelante.

Hacemos los cálculos sobre las once bandas que van desde la número 12 a la 22.

<i>Número de bandas</i>	<i>Tiempo empleado</i>	<i>Espacio recorrido</i>
12	14,4	0,48
13	16,9	0,67
14	20,1	0,87
15	23,9	1,10
16	29,4	1,35
17	34,6	1,61
18	41,7	1,89
19	49,8	2,20
20	61,5	2,57
21	72,8	2,93
22	84,4	3,24

Haciendo el cálculo para determinar las respectivas constantes, nos encontramos aproximadamente con las ecuaciones siguientes:

$$s = 0,19 - 0,064 n + 0,01 n^2$$

$$t = 10,23 + 7,68 s + 5 s^2$$

En la experiencia 56 A hacemos un cambio en la temperatura $20^{\circ} \pm 2^{\circ}$.

<i>Número de bandas</i>	<i>Tiempos</i>	<i>Distancias</i>
19	32,1	2,1
20	36,7	2,3
21	42,9	2,55
22	49,6	2,8
23	59,5	3,15
24	70,8	3,55
25	87,9	4

De la serie de los seis tubos hemos empleado únicamente tres.

En el apéndice incluimos varias series de medidas, verificadas en diferentes condiciones, tanto respecto a los sistemas de precipitados como a las concentraciones de los electrolitos externo e interno, concentración de gelatina y temperatura.

GRÁFICAS

La gráfica demuestra que en el mínimo de la parábola la concentración de ondas es infinita, según decíamos antes, la frondosidad es infinita. Así sucede en la realidad, ya que al comenzar las precipitaciones rítmicas su número es prácticamente imposible de determinar. Contamos los precipitados una vez transcurridos algunos minutos o días dependiendo de la naturaleza del sistema que se examina. A medida que aumenta el espacio, el número de ondas es fácil de contar.

Bandas obtenidas con cromato de plata. Se realiza la experiencia con 8 tubos de ensayo. Se quitan tres por defectuosos. Se emplea gelatina del 10 %, nitrato de plata del 5 % y dicromato potásico 0,01 molar. Temperatura $2^{\circ} \pm 1^{\circ}$.

<i>Espacios recorridos en centímetros</i>	<i>Núm. de bandas</i>
Promedio de 5 experiencias	
0,89	15
1,11	16
1,34	17
1,57	18
1,84	19
2,12	20
2,42	21
2,78	22
3,13	23
3,45	24

Aplicando la regla general obtenemos los parámetros de la ecuación:

$$S_0 = -0,189; \lambda_0 = -0,063; \lambda' = 0,018$$

Así quedaría $S = -0,189 - 0,063 n + 0,009 n^2$.

Las bandas anteriores ocuparían los puestos y espacios correspondientes:

0,7	14
0,52	13
0,35	12
0,21	11
0,09	10
0,06	9
0,024	8
0,007	7

Esta ecuación representa una parábola, una de cuyas ramas no cumple las condiciones del problema y, por tanto, debe ser bloqueada la ecuación, mediante un factor condicionante que la haga verdadera únicamente para los casos reales. El factor condicionante es:

$$\sqrt{\frac{(n - n_{c=\infty})(n - n_{c=\infty})}{(n - n_{c=\infty})^2 (n - n_{c=\infty})^2}}$$

A medida que aumenta el número de ondas también aumenta el valor de la longitud de las mismas. Al comenzar los precipitados hay muchas ondas pero de muy poca longitud. Se verifica así mismo que la frecuencia va disminuyendo a medida que aumenta su número.

En la gráfica siguiente espacio función lineal de la lentitud solamente una de las semirrectas tiene valor en orden a la interpretación físico-química del fenómeno de precipitación rítmica. La otra semirrecta que no se verifica en la realidad, tendrá un valor puramente teórico. Para lograr su mayor generalización y de manera que siempre tenga interpretación real, ponemos como factor condicionante

$$\sqrt{\frac{V_0^{-1} V^{-1}}{(V_0^{-1} V^{-1})^2}}$$

Como se ve el valor imaginario del radical para signos contrarios de V_0^{-1} y V^{-1} hace imaginaria la ecuación.

Relacionamos tiempos y velocidades en un caso particular del ritmo directo de precipitados.

t	V
12003	∞
336	100
0	12003
∞	0
0	100
12003	12003
336	∞

Al comenzar la operación, es decir, al ponerse en contacto los dos electrolitos, se ve la formación de un precipitado. La realización del precipitado rítmico lleva una velocidad muy grande; a medida que transcurre el tiempo va disminuyendo la velocidad. Cada vez se suceden con mayor lentitud hasta que acaban por tener una velocidad nula cuando el tiempo es infinito. Esto aclara la observación de que no se encuentra valor para la función si el tiempo se ha hecho infinito. No hay más precipitado.

Siendo la relación del tiempo con respecto a la velocidad en el caso que nos ocupa

$$t = \frac{16}{21} - \frac{5}{21 V^2}$$

observamos cómo el tiempo tiende a un máximo siendo la velocidad infinita. Es el momento en que los precipitados se suceden sin solución de continuidad como un precipitado homogéneo que no nos muestra la distinción de capas.

t	V
$\frac{16}{21}$	$-\infty$
0	$\frac{\sqrt{5}}{4}$
$-\infty$	0
0	$\frac{\sqrt{5}}{4}$
$\frac{16}{21}$	∞

Se bloquea la rama de la izquierda, ya que no podemos considerar a la velocidad tendiendo a cero. En nuestro caso el aumento de velocidad es constante.

Entre la lentitud y el tiempo se establece una relación que antes hallamos en la forma:

$$\rho = \frac{\begin{vmatrix} 1 & t_0 \\ 1 & t_1 \end{vmatrix}}{2 \begin{vmatrix} 1 & V_0^{-2} \\ 1 & V^{-2} \end{vmatrix}}$$

Aplicada al experimento particular tenemos la ecuación:

$$t = \frac{-800}{323} + \frac{100 V^{-2}}{323} \qquad \begin{array}{c|c} t & V^{-1} \\ \hline \infty & -\infty \\ 0 & -2\sqrt{2} \\ \hline -\frac{800}{323} & 0 \\ \hline 0 & 2\sqrt{2} \end{array}$$

No damos más valores por tratarse de una parábola cuyo eje es el mismo de coordenadas. La lentitud aumenta con el tiempo, no tendiendo ambas magnitudes a hacerse nulas simultáneamente. La rama de la izquierda quedará bloqueada para que la fórmula nos represente con exactitud, en cualquier hipótesis, el fenómeno que venimos estudiando.

Señalamos en un movimiento de ritmo inverso, la relación que existe entre tiempo y lentitud. Estudiando la ecuación después de las debidas transformaciones queda:

$$t = \frac{16}{21} - \frac{S V^{-2}}{21}$$

t	V^{-1}
$-\infty$	$-\infty$
0	$4\sqrt{5}$
$\frac{16}{21}$	5
0	0
0	$4\sqrt{5}$
$-\infty$	5
	∞

La gráfica demuestra cómo en el momento $\frac{16}{21}$ se verifica un máximo anulándose la lentitud. Hecho que nos indica se trata de un avance de ondas materiales y precipitaciones consiguientes de velocidad infinita. La concentración de ondas no puede contarse por ser la velocidad de los iones infinita.

$$S = \frac{160}{21} - \frac{5}{21V}$$

V	S
$-\infty$	$\frac{160}{21}$
0	0
$\frac{1}{32}$	0
∞	$\frac{160}{21}$

De las dos ramas que tiene la curva solamente la de los V positivos se verifica en el fenómeno de las precipitaciones rítmicas de ritmo decreciente. Tiene un límite espacial definido aquí por una asíntota paralela al eje de las velocidades. Los valores de la velocidad van de 0 a infinito. Al comienzo tardan en producirse los anillos o bandas de precipitado. Esa velocidad va aumentando hasta llegar a un valor infinito, ya que entonces son infinitos los precipitados que tienen lugar cuando el espacio vale $160/21$ centímetros. El coeficiente angular de la tangente a la curva es constante, creciente en valor absoluto, lo que indica se trata de un movimiento uniformemente apresurado con relación al espacio.

$$S = \frac{200}{323} + \frac{50}{323 V}$$

V	S
$-\infty$	$\frac{-200}{323}$
0	0
$1/4$	0
∞	$\frac{200}{323}$

A medida que aumenta la velocidad va disminuyendo el espacio. Al comienzo son muy numerosos los precipitados, ya que teóricamente llegarían a ser infinitos. A medida que va avanzando el tiempo los precipitados se suceden con más lentitud. Las diferencias espaciales están más marcadas a medida que la velocidad va disminuyendo. La tangente a la curva, en la rama de la derecha (ya que la de la izquierda queda bloqueada) tiene un coeficiente angular constantemente decreciente en valor absoluto. El valor de ρ es mayor que 0.

En la gráfica siguiente, el espacio función lineal de la lentitud solamente una de las semirrectas tiene valor en orden a la interpretación físico-química del fenómeno de precipitación rítmica. La otra semirrecta, que no se verifica en la realidad, tendrá un valor puramente teórico. Para lograr su mayor generalización y de manera que siempre tenga interpretación real, ponemos como factor condicionante

$$\frac{dt}{dS} = (10 + 3'36 S) \sqrt{\frac{S}{\sqrt{S^2}}}$$

Como se ve el valor imaginario del radical para signos contrarios de V_0^{-1} y V^{-1} hace imaginaria la ecuación.

En las fórmulas prescindimos de los factores condicionantes por razón de simplificar su expresión matemática.

La curva solamente representa el fenómeno físico-químico en el intervalo

$$0 < S < \infty.$$

La otra rama de la parábola debe quedar bloqueada mediante el factor condicionante:

$$\sqrt{\frac{(S_1 - S_{v=\infty})(S - S_{v=\infty})}{(S_1 - S_{v=\infty})^2 (S_1 - S_{v=\infty})^2}}$$

Como el valor de la constante de retrasación es mayor que cero, la función es creciente tendiendo a valor infinito.

No tiene máximo la función y así, teóricamente, el espacio que pueden recorrer los iones para formar los precipitados es infinito. Es el ritmo creciente.

Relacionamos los espacios con las longitudes de onda. Aplicamos al mismo experimento 20 y razonando como antes, tendremos:

$$\lambda = \frac{\begin{vmatrix} 1 & \lambda_0^2 \\ 1 & \lambda^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & S_0 \\ 1 & S \end{vmatrix}}$$

$$S = 7,957 + \frac{500}{7} \lambda^2$$

La longitud de onda crece a medida que se van alejando los precipitados del punto de contacto de los dos electrolitos. Por tratarse de ritmo directo la longitud de onda tiende a tomar un valor infinitamente grande. Como no se conciben longitudes de onda negativas la rama del segundo cuadrante deberá ser bloqueada. La realización de esta gráfica confirma más la probabilidad de la fórmula que hemos adoptado. En ningún caso creemos que las fórmulas que relacionan exponencialmente los espacios y el número de las bandas producidas pueda venir representada mediante una ecuación de tipo exponencial.

En las fórmulas prescindimos de los factores condicionantes por razón de simplificar su expresión matemática.

La concentración de ondas tiende a ser inifinita en el mínimo de la curva: lo que equivale a decir que la longitud de onda es infinitamente pequeña.

En el mínimo

$$\frac{ds}{dn} = 0; \quad \frac{dn}{ds} = \infty$$

Siendo

$$\rho = -\frac{a}{a^2 t^3} = -\frac{a}{v^3}$$

En la deducción que podemos hacer notamos que para $\rho > 0$, α y v tienen el mismo signo. Ahora bien, siendo $\alpha = \frac{a}{v}$ tendremos $\rho = -\frac{\alpha}{v^2}$. Así la velocidad por tener siempre signo positivo no hace variar el signo ρ , el cual depende exclusivamente de la apresuración. En cualquier caso que pueda considerarse ρ y α tienen signo contrario. Cuando la apresuración $\alpha > 0$, la velocidad y la aceleración tendrán que tener un mismo signo. Como consideramos siempre el tiempo positivo, la velocidad crece en valor absoluto con el tiempo, por lo cual concluimos que se trata de un movimiento acelerado. Si fuese la apresuración negativa, ρ sería mayor que cero y consiguientemente la velocidad y la aceleración tendrían distinto signo por lo cual se deduce que la velocidad va disminuyendo según la dimensión temporal y se tratará de un movimiento retardado.

Establecemos un cuadro que nos señale los casos posibles que pueden presentársenos en las precipitaciones rítmicas.

$$\rho > 0 \begin{cases} a > 0, & V < 0 \\ a < 0, & V > 0 \end{cases}$$

$$\rho < 0 \begin{cases} a > 0, & V > 0 \\ a < 0, & V < 0 \end{cases}$$

Como los movimientos estudiados son uniformemente variados es decir, que permanece en todos ellos constante ρ siempre se irá verificando que aceleraciones y velocidades tendrán el mismo signo o distinto, pero en ningún caso se cambiarán, de forma que pasen a ser del mismo signo si eran, en el comienzo, de distinto signo. De aquí la razón de considerar únicamente el signo de uno solo de los casos de las velocidades V , ya que no se modificará con el tiempo su signo.

Como conclusión deducimos que fijado el signo atribuido a ρ y V_0 , es decir, establecidos los valores particulares del problema, quedan por el mismo hecho fijados los valores de la velocidad y la aceleración para cualquier valor del tiempo. No se consideran por lo tanto, diferentes fases de un mismo movimiento, sino dos movimientos distintos.

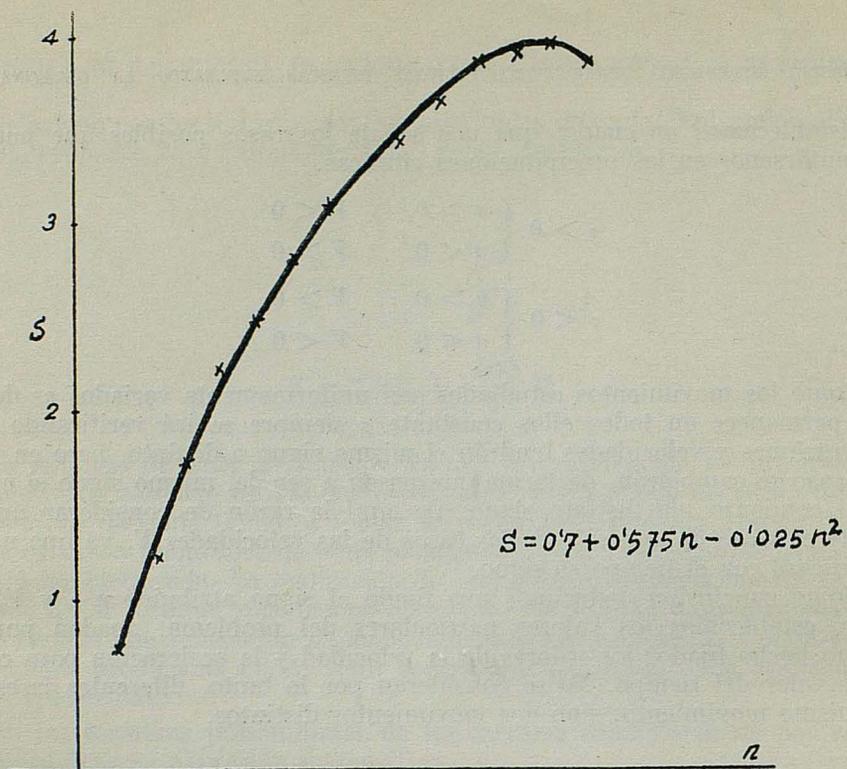


FIG. 3

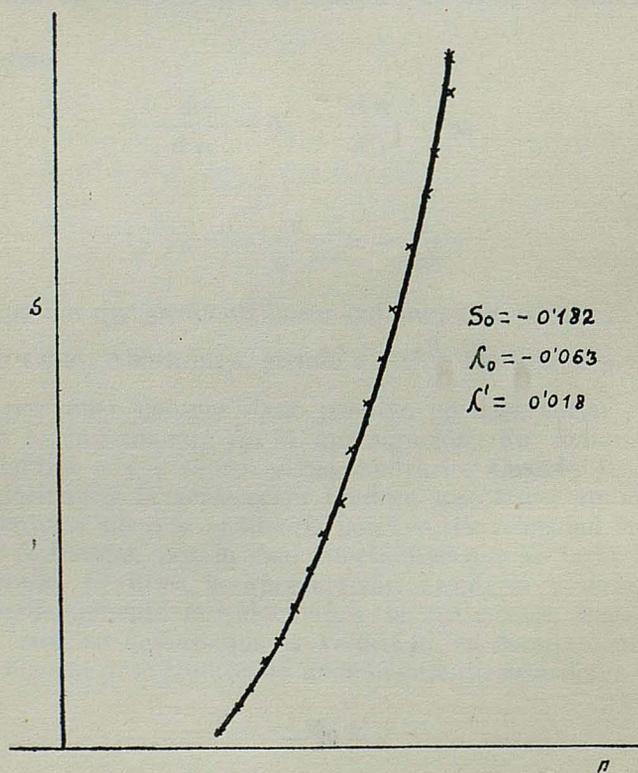


FIG. 4

$$S = (4 - 10\lambda^2) \sqrt{\frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2}}}$$

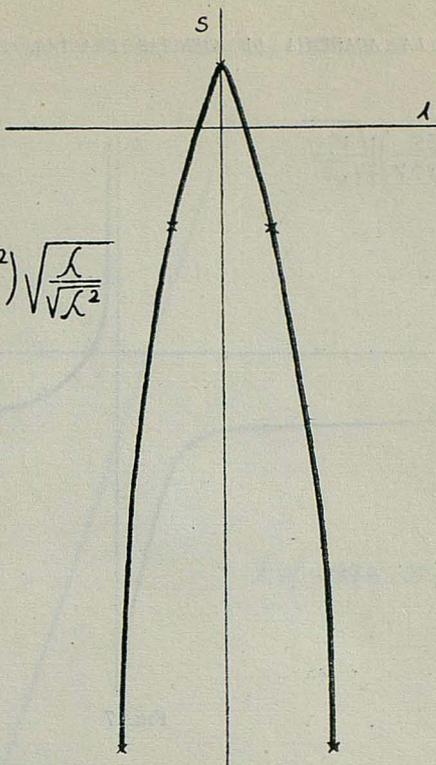


FIG. 5

$$S = (-0.264 + 1.782\lambda^2) \sqrt{\frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2}}}$$

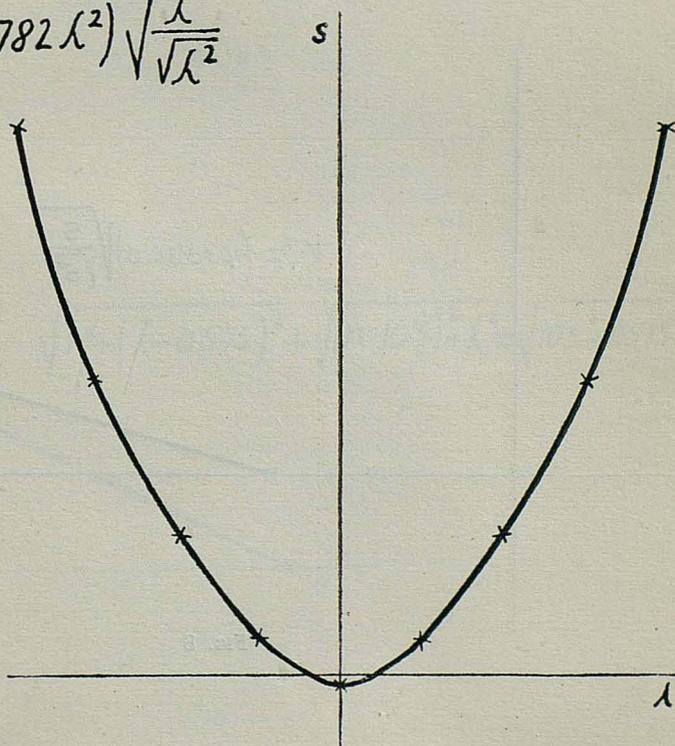


FIG. 6

$$S = \left(-\frac{250}{84} + \frac{25}{84V} \right) \sqrt{\frac{V}{V^2}}$$

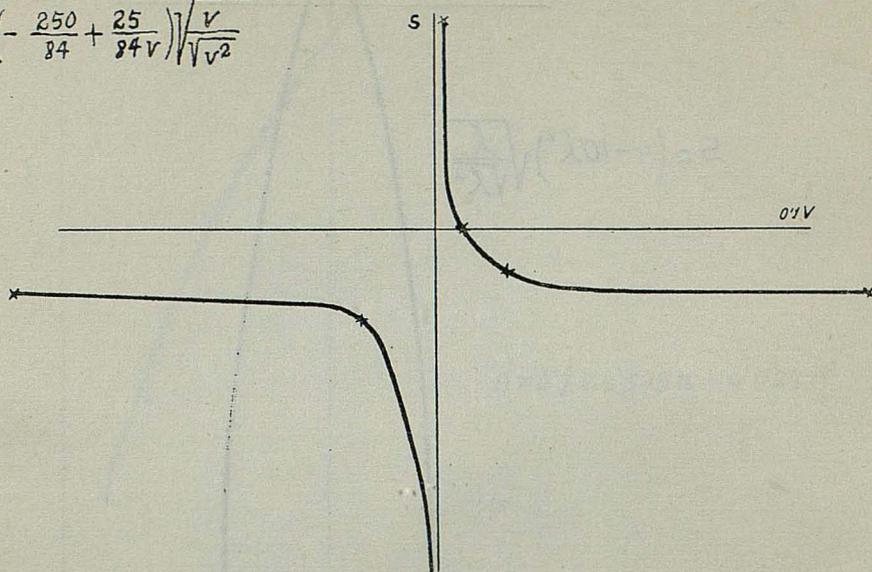
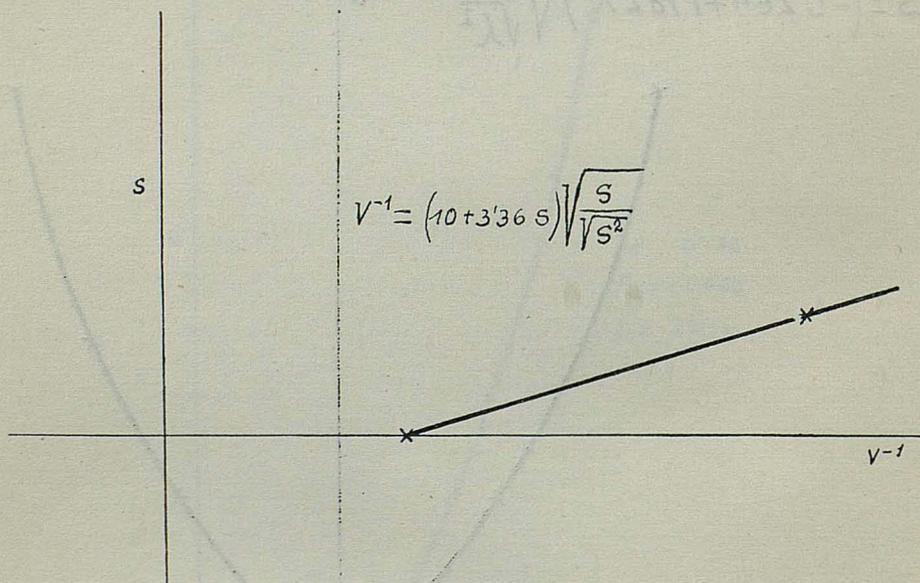


Fig. 7



$$V^{-1} = (10 + 3'36 S) \sqrt{\frac{S}{S^2}}$$

Fig. 8

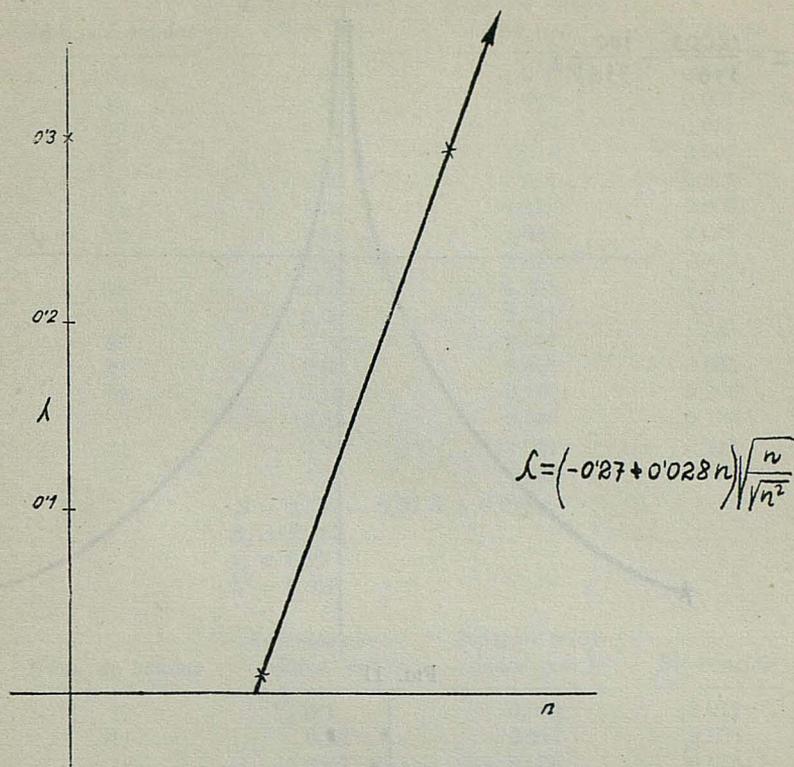


FIG. 9

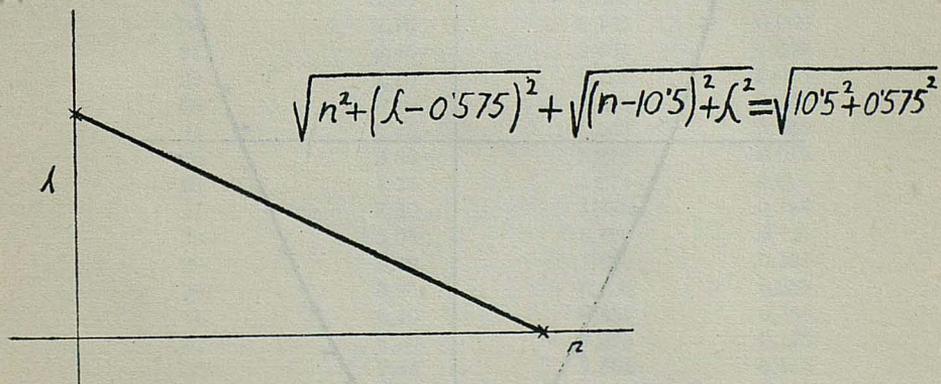


FIG. 10

$$t = -\frac{12003}{336} + \frac{100}{336}v^2$$

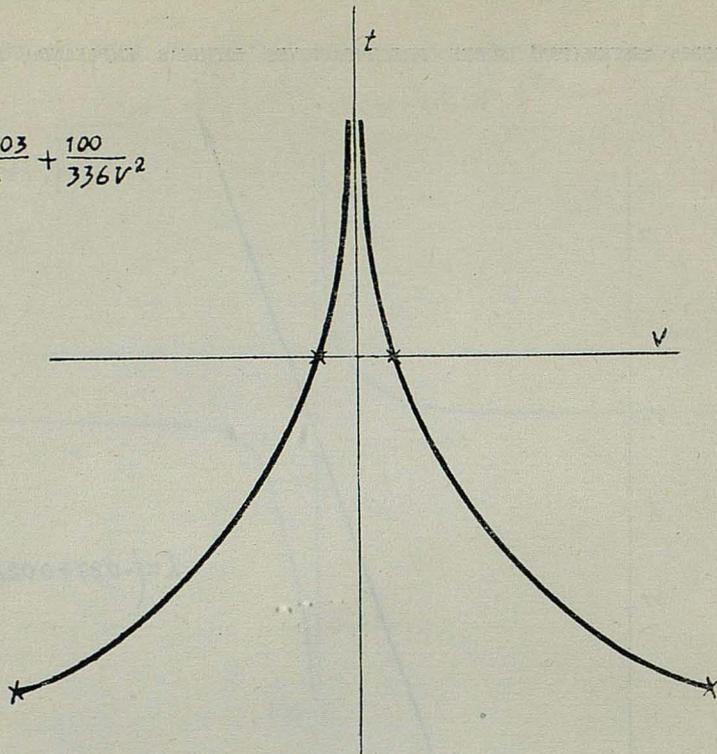


FIG. 11

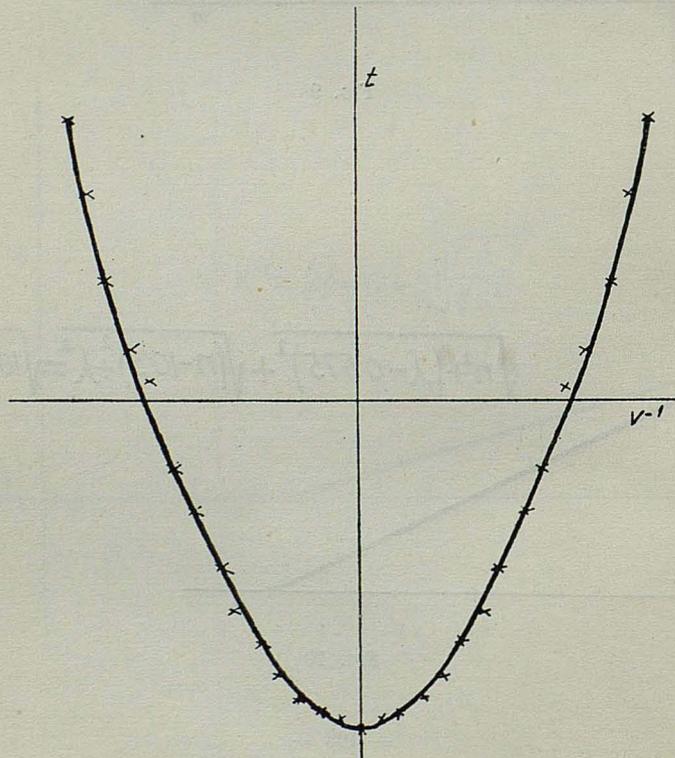


FIG. 12

APENDICES

<i>Núm. de bandas</i>	<i>Espacios obser- vados (cm.)</i>	<i>Espacios calcu- lados (cm.)</i>	<i>Diferencias</i>
10	1,06	1,057	0,003
11	1,08	1,081	0,001
12	1,14	1,133	0,017
13	1,22	1,213	0,007
14	1,30	1,321	0,021
15	1,45	1,457	0,003
16	1,64	1,621	0,019
17	1,80	1,813	0,013
18	2,02	2,033	0,031
19	2,30	2,281	0,019
20	2,52	2,557	0,037
21	2,80	2,861	0,061
22	3,12	3,193	0,033
23	3,42	3,553	0,133
24	3,80	3,941	0,141
25	4,18	4,357	0,177

$$S = 2,357 - 0,27 n + 0,014 n^2$$

$$S_0 = 2,357$$

$$\lambda_0 = 0,27$$

$$\lambda' = 0,028$$

<i>Núm. de bandas</i>	<i>Espacios obser- vados (cm.)</i>	<i>Espacios calcu- lados (cm.)</i>	<i>Diferencias</i>
10	0,1	0,088	0,012
11	0,25	0,214	0,036
12	0,40	0,358	0,042
13	0,55	0,520	0,030
14	0,70	0,700	0,000
15	0,90	0,898	0,002
16	1,10	1,114	0,014
17	1,35	1,384	0,002
18	1,55	1,600	0,050
19	1,90	1,870	0,030
20	2,15	2,158	0,008
21	2,45	2,464	0,009
22	2,75	2,798	0,043
23	3,10	3,140	0,040
24	3,45	3,500	0,050
25	3,80	3,878	0,078
26	4,25	4,274	0,024
27	4,50	4,688	0,188
28	5,05	5,126	0,121
29	5,40	5,580	0,182
30	5,95	6,056	0,061
31	6,40	6,554	0,154
32	6,90	7,070	0,170
33	7,45	7,604	0,154
34	8,00	8,156	0,156
35	8,45	8,726	0,276

$$S = -0,182 - 0,063 n + 0,009 n^2$$

$$S_0 = -0,182$$

$$\lambda_0 = -0,063$$

$$\lambda' = 0,018$$

<u>Números</u>	<u>Espacios obs.</u>	<u>Espacios cal.</u>	<u>Diferencias</u>
1	0,85	0,85	0,0
2	1,05	1,06	- 0,01
3	1,35	1,35	0,00
4	1,70	1,72	+ 0,02
5	2,20	2,17	+ 0,03
6	2,75	2,60	+ 0,15
7	3,40	3,31	+ 0,09
8	4,05	4,00	+ 0,05
9	4,90	4,77	+ 0,13
10	5,80	5,62	+ 0,18
11	6,95	6,55	+ 0,40
12	7,40	7,12	+ 0,28
13	8,35	8,65	- 0,30
14	9,50	9,82	- 0,32

$$S_0 = 0,85; \quad \lambda = 0,17; \quad \lambda' = 0,08$$

<u>N.º de bandas</u>	<u>Espacios obs.</u>	<u>Espacios cal.</u>	<u>Diferencias</u>
1	0,65	0,70	0,05
2	1,20	1,25	0,05
3	1,70	1,75	0,05
4	2,20	2,20	0,00
5	2,55	2,60	0,05
6	2,85	2,95	0,10
7	3,10	3,25	0,15
8	3,30	3,50	0,20
9	3,50	3,70	0,20
10	3,70	3,85	0,15
11	3,85	3,95	0,10
12	3,95	4,00	0,05

$$S_0 = 0,7; \quad \lambda_0 = 0,575; \quad \lambda' = -0,05$$

<u>Espacios</u>	<u>Tiempos obs.</u>	<u>Tiempos cal.</u>	<u>Diferencias</u>
1,45	840	830	+ 10
1,85	1440	1440	0,0
2,35	2280	2302	- 22
2,95	3240	3482	- 218
3,70	4920	5288	- 368
4,45	6960	7124	- 164
5,25	9720	9472	+ 248
6,20	13020	12625	+ 395
7,35	16800	16972	- 172
8,8	24000	23285	+ 715

$$\rho = 440; \quad V^{-1} = 800; \quad S_0 = 792$$

Números	Espacios obs.	Espacios cal.	Diferencias
3	0,6	0,6	0,0
4	0,7	0,7	0,0
5	0,8	0,8375	0,0375
6	0,95	1,0125	0,0625
7	1,15	1,2250	0,075
8	1,35	1,4750	0,125
9	1,65	1,7635	0,1135
10	1,95	2,0885	0,1385
11	2,3	2,4510	0,151
12	2,7	2,8510	0,151

$$S_0 = 0,5385; \quad \lambda_0 = 0,04375; \quad \lambda = 0,01875$$

Espacios obs.	Espacios cal.	Diferencias	Tiempos obs. (horas)	Tiempos cal.	Diferencias
1,06	1,050	0,01	11	11	0
1,35	1,350	0	18	18	0
1,72	1,700	0,02	27,5	27,5	0
2,2	2,100	0,10	39	40,6	1,6
2,65	2,550	0,10	60,5	58,5	2
3,00	3,050	0,05	74,5	73	1,5
3,60	3,600	0	102	101,5	0,5
4,25	4,200	0,05	131	132	1
4,85	4,846	0,005	173	168	5
5,60	5,550	0,05	221,5	217	4,5
6,40	6,300	0,10	280	277	3
7,00	7,100	0,10	322	317	5
7,85	7,950	0,10	394	397	3
8,60	8,850	0,25	463	470	7

$$t_0 = 369,8; \quad V^{-1} = 656; \quad \rho = 620$$

3^{er}. CASO: c a a a

Eliminamos entre (1) y (2) el número de capas n y nos quedará la longitud de onda en función del espacio:

$$\begin{vmatrix} 0 & \lambda & 0 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 1 & s_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix}^2 - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 1 & s_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix} + 4 \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 1 & s_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & s & 0 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 1 & s_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix} = 0$$

4.º CASO: $a a a b$

Obtenida derivando en (1) la última fila con respecto al número de las bandas:

$$\begin{vmatrix} 1 & s & n & n^2 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_1 & n_2 & n_2^2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n \end{vmatrix} = 0$$

5.º CASO: $b a a b$

Derivando en la anterior la primera fila con respecto al número de las capas:

$$\begin{vmatrix} 0 & \lambda & 1 & 2n \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix} = 0$$

6.º CASO: $c a a a b$

Eliminando el número de las capas entre (4) y (5):

$$\begin{vmatrix} 0 & \lambda & 0 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 0 & \lambda_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix}^2 - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix} + 4 \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 0 & \lambda_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & s & 0 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & n_2 & n_2^2 \\ 0 & \lambda_3 & n_3 & n_3^2 \end{vmatrix} = 0$$

7.º CASO: $a a b b$

Derivando en (1) las filas tercera y cuarta con relación al número de bandas:

$$\begin{vmatrix} 1 & s & n & n^2 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 0 & \lambda_2 & 1 & 2n_2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix} = 0$$

8.º CASO: $b a b b$

Derivando en la anterior con respecto al número de bandas, la primera fila:

$$\begin{vmatrix} 0 & \lambda & 1 & 2n \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 0 & \lambda_2 & 1 & 2n_2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix} = 0$$

9.º CASO: $c a b b$

Eliminando entre (7) y (8) el número de capas:

$$\begin{vmatrix} 0 & \lambda & 0 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 0 & \lambda_2 & 1 & 2n_2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix}^2 - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 0 & \lambda_2 & 1 & 2n_2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix}^2 + 4 \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 0 & \lambda_2 & 1 & 2n_2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & s & 0 & 0 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 0 & \lambda_2 & 1 & 2n_2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix} = 0$$

10.º CASO: $c c c b$

$$2\lambda' = \frac{\lambda_3^2 - \lambda_2^2}{s_3 - s_2} = \frac{\lambda_1^2 - \lambda^2}{s_1 - s}$$

de donde:

$$a + b\lambda^2 + cs = 0$$

$$a + b\lambda_1^2 + cs_1 = 0$$

$$a + b\lambda_2^2 + cs = 0$$

$$\begin{vmatrix} 1 & \lambda^2 & s \\ 1 & \lambda_1^2 & s_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & s_2 \end{vmatrix} = 0; \begin{vmatrix} 1 & \lambda^2 & 0 & s \\ 1 & \lambda_1^2 & 0 & s_1 \\ 0 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 0 & 2\lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix} = 0$$

11.º CASO: $c c b b$

Deducimos directamente, como en el caso 10), del valor de la constante λ' :

$$\lambda' = \frac{\lambda_3 - \lambda_2}{n_3 - n_2} = \frac{\lambda_1^2 - \lambda^2}{2(s_1 - s)}$$

Poniendo en forma de determinante la ecuación anterior nos quedará:

$$\begin{vmatrix} 1 & \lambda^2 & 0 & s \\ 1 & \lambda_1^2 & 0 & s_1 \\ 0 & 2\lambda_2 & 1 & n_2 \\ 0 & 2\lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix} = 0$$

12.º CASO: $b c c b$

Simplemente trasponiendo las filas primera y tercera en 11)

$$\begin{vmatrix} 0 & 2\lambda & 1 & n \\ 1 & \lambda_1^2 & 0 & s_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 0 & 2\lambda_3 & 1 & s_3 \end{vmatrix} = 0$$

13.º CASO: $b \ c \ b \ b$

Calculamos directamente del valor de la constante λ'

$$\lambda' = \frac{\lambda_3 - \lambda_2}{n_3 - n_2} = \frac{\lambda_1 - \lambda}{n_1 - n}$$

y poniendo en forma de determinante, quedará:

$$\begin{vmatrix} 2 & 2 & 1 & n \\ 2 & \lambda_2 & 1 & n_2 \\ 2 & \lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & \lambda & 1 & n \\ 1 & \lambda_1 & 1 & s_1 \\ 0 & \lambda_2 & 1 & n_2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix} = 0$$

14.º CASO: $a \ c \ b \ b$

Eliminando la longitud de onda entre 11) y 13):

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & n \\ 1 & \lambda_1 & 1 & n_1 \\ 0 & \lambda_2 & 1 & n_2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix}^2 + 4 \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \lambda_1 & 0 & s_1 \\ 0 & \lambda_2 & 1 & n_2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & s \\ 1 & \lambda_1 & 0 & s_1 \\ 0 & \lambda_2 & 1 & n_2 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix} = 0$$

15.º CASO: $a \ a \ c \ b$

Sustituyendo en 6) primera fila por tercera, y tercera por primera:

$$\begin{vmatrix} 1 & s & n & n^2 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix}^2 - \begin{vmatrix} 1 & s & n & n^2 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix}^2 = \begin{vmatrix} 1 & s & n & n \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & s & n & n^2 \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix}$$

16.º CASO: $a \ c \ c \ b$

Eliminando la longitud de onda entre 12) y 10):

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & n \\ 1 & \lambda_1^2 & 0 & s_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 0 & 2\lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix}^2 + 4 \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & s \\ 1 & \lambda_1^2 & 0 & s_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 0 & 2\lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \lambda_1^2 & 0 & s_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 0 & 2\lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix} = 0$$

17.º CASO: $c \ a \ c \ b$

Deduciendo de la anterior 16) permutando las filas primera y segunda:

$$\begin{vmatrix} 1 & \lambda^2 & 0 & s \\ 0 & 0 & 1 & n_3 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 0 & 2\lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix}^2 + 4 \begin{vmatrix} 1 & \lambda_1^2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & s_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 0 & 2\lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & \lambda^2 & 0 & s \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 0 & 2\lambda_3 & 1 & n_3 \end{vmatrix} = 0$$

18.º CASO: $b \ a \ c \ b$

Eliminando entre 15) y 17) el espacio:

$$\begin{vmatrix} 0 & \lambda & 1 & 2n \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix}^2 - \begin{vmatrix} 0 & \lambda & 1 & 2n \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix} + 8 \begin{vmatrix} 0 & \lambda & 1 & 2n \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 0 & \lambda & 1 & 2n \\ 1 & s_1 & n_1 & n_1^2 \\ 1 & s_2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_3 & 1 & 2n_3 \end{vmatrix} = 0$$

19.º CASO: $c \ a \ c \ c$

Deducida de la 10):

$$\begin{vmatrix} 1 & s & \lambda^2 \\ 1 & s^2 & \lambda_2^2 \\ 1 & s_3 & \lambda_3^2 \end{vmatrix} = 0; \quad \begin{vmatrix} 1 & \lambda^2 & 0 & s \\ 0 & 0 & n_1 & s_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} = 0$$

20.º CASO: $b \ a \ c \ c$

Cambiando en 17) la primera fila por la cuarta:

$$\begin{vmatrix} 0 & 2\lambda & 1 & n \\ 0 & 0 & 1 & n_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix}^2 + 4 \begin{vmatrix} 0 & 2\lambda & 1 & n \\ 1 & 0 & 0 & s_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 0 & 2\lambda & 1 & n \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} = 0$$

21.º CASO: $a \ a \ c \ c$

Eliminando la longitud de onda entre los dos anteriores 19) y 10), quedaría:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & n \\ 0 & 0 & 1 & n_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix}^4 - \frac{1}{16} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & n \\ 0 & 0 & 1 & n_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix}^2 - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & s_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} \\ & - \frac{1}{4} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & n \\ 0 & 0 & 1 & n_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & s \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} + \\ & + \frac{1}{4} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & s_1 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix}^2 - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix}^2 - \frac{1}{4} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & s \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix}^2 - \begin{vmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & s_1 \\ 1 & \lambda_2^0 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^0 & 0 & s_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & s \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & \lambda_2^4 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^4 & 0 & s_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & \lambda_2^2 & 0 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} = 0$$

22.º CASO: $b \ a \ a \ b$

$$\begin{vmatrix} 1 & \lambda^2 & 0 & s \\ 0 & 0 & 1 & n_1 \\ 0 & 0 & 1 & n_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} \pm \sqrt{\frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & \lambda^2 & 0 & s \\ 0 & 0 & 1 & n_1 \\ 0 & 0 & 1 & s_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & \lambda^2 & 0 & s \\ 0 & 0 & 1 & s_1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix}} \pm$$

$$+ -\frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & \lambda^2 & 0 & s \\ 1 & 0 & 0 & s_1 \\ 0 & 0 & 1 & n_2 \\ 1 & \lambda_3^4 & 0 & s_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & \lambda^2 & 0 & s \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & n_2 \\ 1 & \lambda_3^2 & 0 & s_3 \end{vmatrix} = 0$$

CONCLUSIONES

1.^a Se hace estudio crítico de las ecuaciones matemáticas de tipo empírico, que se han empleado hasta ahora para expresar los fenómenos de las precipitaciones rítmicas.

2.^a Se deducen las magnitudes que intervienen. Tres extensidades: espacio, tiempo y número de bandas; seis intensidades de primer grado: velocidad, lentitud, longitud de onda, frondosidad, frecuencia, período.

Doce intensidades de segundo grado de las que sólo utilizamos dos.

3.^a Al estudiar el fenómeno químico de las precipitaciones rítmicas aparece un movimiento de tipo particular que se identifica como de lentitud uniformemente variado con respecto al espacio.

4.^a Se estudia dicho movimiento y sus diferencias y analogías con otros igualmente variados.

5.^a Encontramos la constante del movimiento, discutiendo los diversos casos de aplicación que pueden ofrecerse.

6.^a Mediante variados experimento, coincidentes entre sí, se demuestra, por una parte la constancia de la magnitud retrasación, y por otra la constancia de la derivada de la longitud de onda con relación al número de bandas obtenidas.

7.^a Se sistematizan las fórmulas que relacionan las magnitudes: extensidades e intensidades que intervienen en los fenómenos.

8.^a Al aparecer las recientes experiencias de ritmo inverso, comprobamos que también es posible aplicar las mismas fórmulas deducidas, con solo modificar el signo de la constante.

9.^a Se establece una relación entre las precipitaciones de ritmo creciente y las de ritmo decreciente.

10.^a Se obtienen fórmulas más generalizadas que las empleadas hasta ahora en el estudio de ciertos fenómenos.

11.^a Se solucionan los casos posibles en la relación espacio, número de bandas.

12.^a Se encuentra una nueva relación, tiempo número de bandas.

BIBLIOGRAFIA

- AMMON U AMMON: Kolloid. Z. 73, 204, 1935.
 ASCHOFF, L.: Kolloid, Z. 20, 253, 1917.
 BARLOT, J.: J. Chim. Physique. 55, 332, 1958.
 BAUER, H.: Kolloid. Z. 64, 181, 1933.
 BAUGHAN, E. C.: Nature 134, 778, 1934.
 BHATNAGAR U SEGHAL: Kolloid. Z. 39, 264, 1926.
 BLAIR, G.: Phil. Mag. 49, 90, 1925.
 BOURGOING: Kolloid. Z. 146, 121, 1956; 136, 25, 1954.
 BRADFORD: Kolloid. Z. 30, 364, 1922; 39, 238, 1926.
 BRODERSEN: Kolloid. Z. 35, 21, 1924.
 BUCHHOLEZ, J.: Kolloid. Z. 96, 72, 1941.
 BUZAGH, A, U VERONIKA FRAKNOY: Kolloid. Z. 150, 97, 1957.
 CETINI ET FRIOCA: J. Chim. Physique. 55, 320, 1958.
 CAREY, E. T.: Amer. med. Assoc. 114, 753, 1940.
 CHATTERJII, A. C. and BHAGWAN, H.: J. Colloid. Sci, 13, 232, 1958; 13, 237, 1958.
 CHATTERJII, A. C.: Kolloid. Z. 40, 97, 1926.
 CHATTERJII U DHAR: Kolloid. Z. 31, 15, 1922; 40, 97, 1926.
 CHRISTIANSEN U WULF: Z. Physik Chem. B, 26, 187, 1934.
 COPISAROW, M.: J. Physic. Chem. 36, 752, 1932.
 COPISAROW, A. C.: Nature 149, 413, 1942.
 COPISAROW, M.: Kolloid. Z. 44, 319, 1928; 54, 257, 1931; 44, 261, 1928.
 DESAI, J.: Indian. Chem. Soc. 9, 141, 1932.
 DHAR. Kolloid. Z. 190, 1931; J. Phys. Chem. 28, 41, 1924.
 DHAR U CHATERJII: Kolloid. Z. 37, 2, 1926; 27, 89, 1925.
 DOGADKIN, B.: Kolloid. Z. 45, 136, 1928; 40, 33, 1926; 47, 94, 1928.
 DOUNIN, M. S.: Kolloid. Z. 47, 167, 1929; 47, 335, 1929.
 DOUNIN U SCHEMJAKIN. Kolloid. Z. 39, 50, 1926; 48, 167, 1929.
 DREAPER, W. P.: Kolloid. Z. 14, 163, 1914.
 ERBRING, G. H.: Kolloid. Z. 56, 194, 1931.
 EVERSELE and DOUGHTY: J. Physic. Chem. 39, 289, 1933.
 FEEY, R. E.: Nature. 180, 979, 1957.
 FISCHER U LAUGHLIN: Kolloid. Z. 30, 13, 1922.
 FOSTER, AW: J. Of. Physic. Chem. 23, 645, 1919.
 FRICKE, R.: Kolloid. Z. 64, 63, 1933.
 GÁLVER, E.: Anales de Fís. y Quí. 38, 102; Rev. Acad. C. E. F. y N. 54, 1960; Bol. de Metrol. 111, 1957.
 GANGULY, Ph.: Kolloid. Z. 43, 55, 1927.
 GIBSON, W. T.: Nature 127, 13, 1931.
 GORE, V.: Kolloid. Z. 159, 135, 1958; 160, 27, 1958; 82, 79, 1938; 82, 203, 1938; 76, 193,
 GROLL, J. T.: Kolloid. Z. 21, 138, 1917.
 GUGENHEIM: J. of Chemical Education 37, 86, 1961.
 HANDWOSKY, E.: Kolloid. Z. 14, 115, 1914; 52, 219, 1930; 27, 225, 1920.
 HATSCHKE, E.: Zeitschrift f. Chemie u. Ind. der Koll 9, 97, 1911; 10, 124, 1912; 10, 265, 1912; 10, 77, 1912.

- HATSCHKE, E.: *Kolloid. Z.* 37, 297, 1925.
 HEDGES, E. S.: *J. Chem. Soc. London*, 1028, 1929.
 HEDGE U. HENLEY: *Kolloid. Z.* 49, 85, 1930.
 HEDGES: *Nature*, 400, 1932.
 HOOKE, A.: *Kolloid. Z.* 87, 125, 1939.
 HUGHES, E. B.: *Kolloid. Z.* 72, 212, 1935; 71, 100, 1935.
 ISEMURAT, T.: *Bull. of the Chemic. Soc. Japan*, 14, 179, 1934; 13, 489, 1938.
 JABLZYNSKI, K.: *Kolloid. Z.* 44, 263, 1928; 40, 22, 1928.
 JANEK, A.: *Kolloid. Z.* 33, 86, 1923; 32, 253, 1923.
 KATSURAI, T.: *Kolloid. Z.* 132, 34, 1953.
 KISCH, B.: *Kolloid. Z.* 49, 154, 1929; 65, 316, 1933.
 KNÖLL, H.: *Kolloid. Z.* 101, 287, 1942; 82, 76, 1938; 85, 290, 1938; 89, 134, 1939.
 KOHLER, F.: *Kolloid. Z.* 19, 65, 1916; 17, 10, 1915.
 KÖHN, M.: *Kolloid. Z.* 67, 207, 1934.
 KÖHN U. MAINZHAUSEN: *Kolloid. Z.* 79, 317, 1937.
 KÜSTER, E.: *Kolloid. Z.* 17, 107, 1916; 14, 307, 1914; 18, 107, 1916; 89, 123, 1939; 106, 139, 1944; 117, 1, 1947; 13, 192, 1913.
 LAKHANI U. MATUR: *Kolloid. Z.* 67, 59, 1934.
 LEE SHINH J. of *Chemical education* 37, 549, 1961.
 LENK U. BRACH: *Zeitschrift. f. Chemic. u. Ind. der Koll* 8, 325, 1910.
 LIESEGANG, R. E.: *Kolloid. Z.* 101, 272, 1942; 87, 57, 1939; 109, 19, 1944.
 LIESEGANG, R. E.: *Kolloid. Z.* 32, 263, 1923; 14, 31, 1914; 16, 20, 1915; 81, 1, 1937; 15, 20, 1915.
 LIESEGANG, R. E.: *Zeitschrift. f. Chem. u. Ind. der Kolloide* 11, 133, 1912; 12, 74, 193; 1, 307, 1906; 10, 56, 1912; 7, 305, 1910; 2, 70, 1907.
 LLOYD, F. a. MORAVEK: *J. physic. Chem.* 35, 1512, 1931.
 MANLEY and KURT, H. STERN: *J. Colloid. Sci.* 10, 409, 1955.
 MATALON and PACKTER: *J. Colloid. Sci.* 9, 46, 1954; 10, 46, 1955.
 MATHUR U. GHOSH: *Kolloid. Z.* 159, 143, 1958.
 MATHUR, B. and KAKSHMANANH J. *Colloid. Sci.* 15, 205, 1960.
 MAY, L.: *Kolloid. Z.* 72, 217, 1935.
 MICHALEFF, NIKIFOROFF: *Kolloid. Z.* 66, 197, 1934.
 MIYAMOTO, S.: *Kolloid. Z.* 78, 23, 1937.
 MOELLER, W.: *Kolloid. Z.* 19, 205, 1916; 20, 242, 1917; 20, 259, 1917; 22, 155, 1918; 23, 11, 1918.
 — — *Kolloidchemische Beihefte*, 14, 97, 1914; 14, 97, 1921; 21, 48, 1917; 25, 101, 1919.
 MORSE: *Z. physik. Chemie.* 45, 580, 1903.
 MUNKHERJEE U. CHATTERJI: *Kolloid. Z.* 50, 147, 1930.
 MEUMANN U. COSTEANLI: *Kolloid. Z.* 84, 131, 1938; 84, 131, 1938. *Physik Chem.* 45, 589, 1903.
 NIKIFOROV, K.: *Kolloid. Z.* 32, 247, 1923.
 OBRIST, J.: *Kolloid. Z.* 81, 327, 1937.
 OKAYA, T.: *Prec. physic. math. Soc. Japan*, 19, 657, 1937; 19, 1, 1937; 17, 4, 1935.
 OSTWALD, W.: *Kolloid. Z.* 40, 144, 1926; 36, 380, 1925.
 PACKTER, A.: *J. Colloid. Sci.* 11, 96, 1956.
 — — *Kolloid. Z.* 142, 109, 1955.
 POPP, K.: *Kolloid. Z.* 36, 208, 1924.
 PRAGER, S.: *J. Chim. Physique* 52, 741, 1955.
 RATELADE ET BOUTARIK: *C. R.* 196, 692, 1933.
 RATELADE: *C. R.* 199, 555, 1934.
 RAY, S.: *Kolloid. Z.* 44, 277, 1928.
 RAYLEIG: *Phyl. Magaz.* 38, 738, 1919.

- REINER, L.: Kolloid. Z. 42, 335, 1927.
 ROY, R.: Kolloid. Z. 54, 190, 1931; 44, 177, 1928.
 SCHAAFFS, W.: Kolloid. Z. 161, 115, 1958; 137, 121, 1954; 128, 93, 1952; 133, 65, 1953;
 137, 12, 1954.
 SCHEMJAKIN, F. M.: Kolloid. Z. 58, 326, 1932.
 SCHLEUSSNER, C.: Kolloid. Z. 34, 338, 1924; 31, 347, 1922.
 SCHMIDT, H.: Kolloid. Z. 89, 146, 1939.
 SEIDEL, K.: Kolloid. Z. 37, 298, 1925.
 SEKERA, F.: Kolloid. Z. 27, 28, 1920.
 SEN u. DHAR: Kolloid. Z. 34, 270, 1924; 45, 136, 1928.
 SER-SERBINA: Kolloid. Z. 62, 79, 1933.
 STERN, K.: J. Colloid. Sci. 9, 329, 1954.
 STORZ, M.: Kolloid. Z. 45, 231, 1928.
 STUCKERT, G. V.: Kolloid. Z. 37, 238, 1925.
 TABOUR ET JAUNEAU: Bull. Soc. Him. France 4, 1857, 1937; 5, 971, 1938; C. R. 205, 45,
 1937.
 TAKEHARA, K.: Kolloid. Z. 35, 223, 1924.
 TEZAK, B.: J. Chim. Physique 55, 307, 1958.
 — — Kolloid. Z. 68, 60, 1934.
 TOWER, O. F. and CHAPMAN: J. phys. Chem. 35, 147, 1931.
 TRAUBE u. TAKEHARA: Kolloid. Z. 35, 245, 1924.
 TRAUBE: Kolloid. Z. 25, 62, 1919.
 TRAUBE und TAKEHARA: Kolloid. Z. 35, 245, 1924.
 TSCHAPEK, M. u. GIAMBIAGI: Kolloid. Z. 135, 47, 1954.
 UNGERER: Kolloid. Z. 39, 238, 1925.
 VARMA, K. u. GHOSH: Kolloid. Z. 133, 32, 1953; 133, 34, 1953.
 WGENER, C.: J. Coll. Sci. 5, 85, 1950.
 VEIL, S.: J. Chim. Phys. 30, 266, 1933; 3, 302, 1932.
 VEIL: Bull. Soc. Chim. France 22, 1950.
 — — C. R. 191, 611, 1930; 192, 282, 1931; 192, 682, 1931; 192, 1314, 1931; 193,
 1337, 1931; 194, 1155, 1932, 195, 626, 1932; 196, 266, 1933; 196, 1491, 1933; 196,
 1491, 1933; 196, 1785, 1933; 198, 821, 1934; 198, 1854, 1934; 202, 2078, 1936; 205,
 45, 1937; 223, 84, 1946; 224, 113, 1947; 224, 740, 1947; 224, 1771, 1947; 226, 336,
 1948; 227, 125, 1948; 228, 1429, 1949.
 WEIMARN: Kolloid. Z. 37, 78, 1925; 39, 166, 1926.
 ZACARÍAS, A.: Kolloid. Z. 34, 37, 1924.

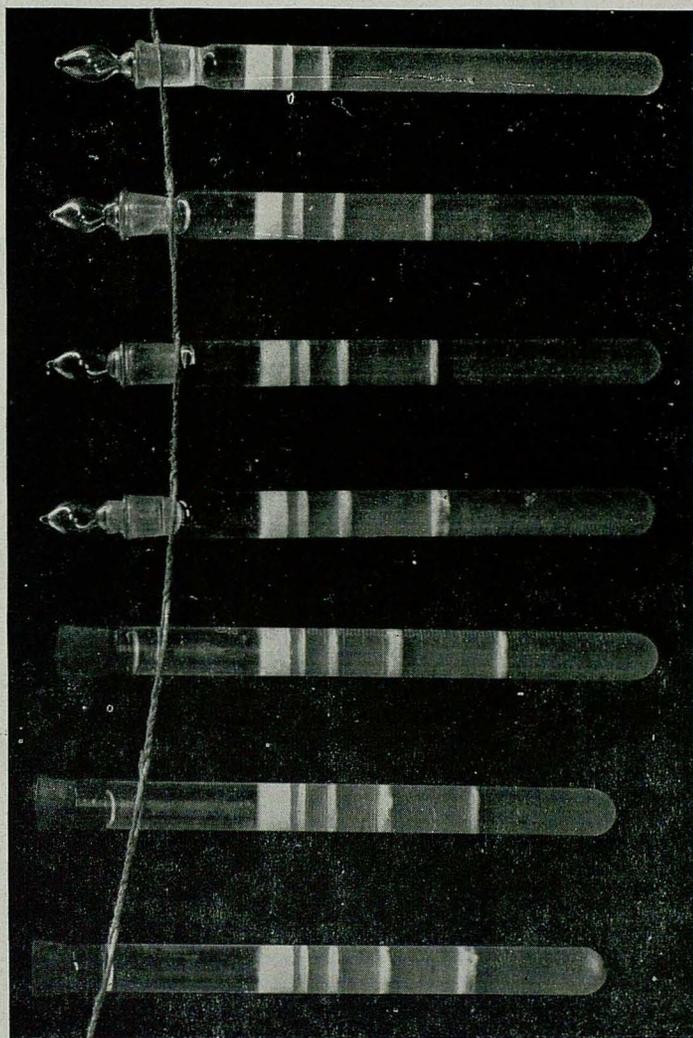


FIG. 13

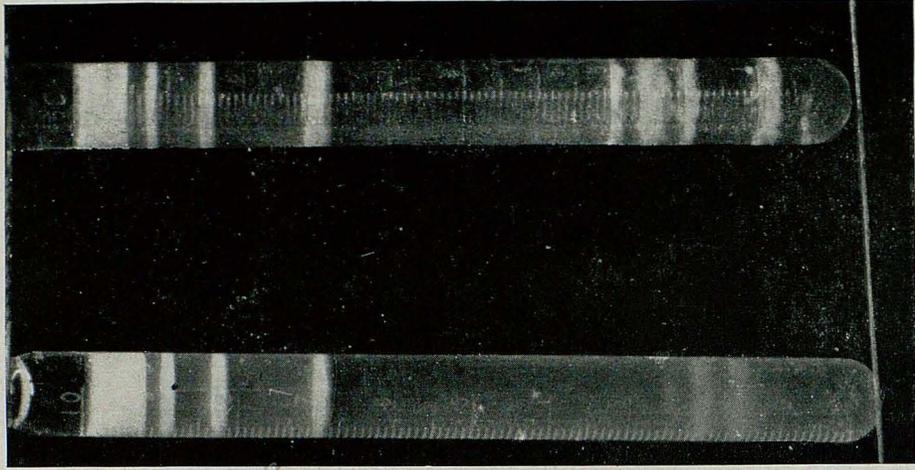


FIG. 15

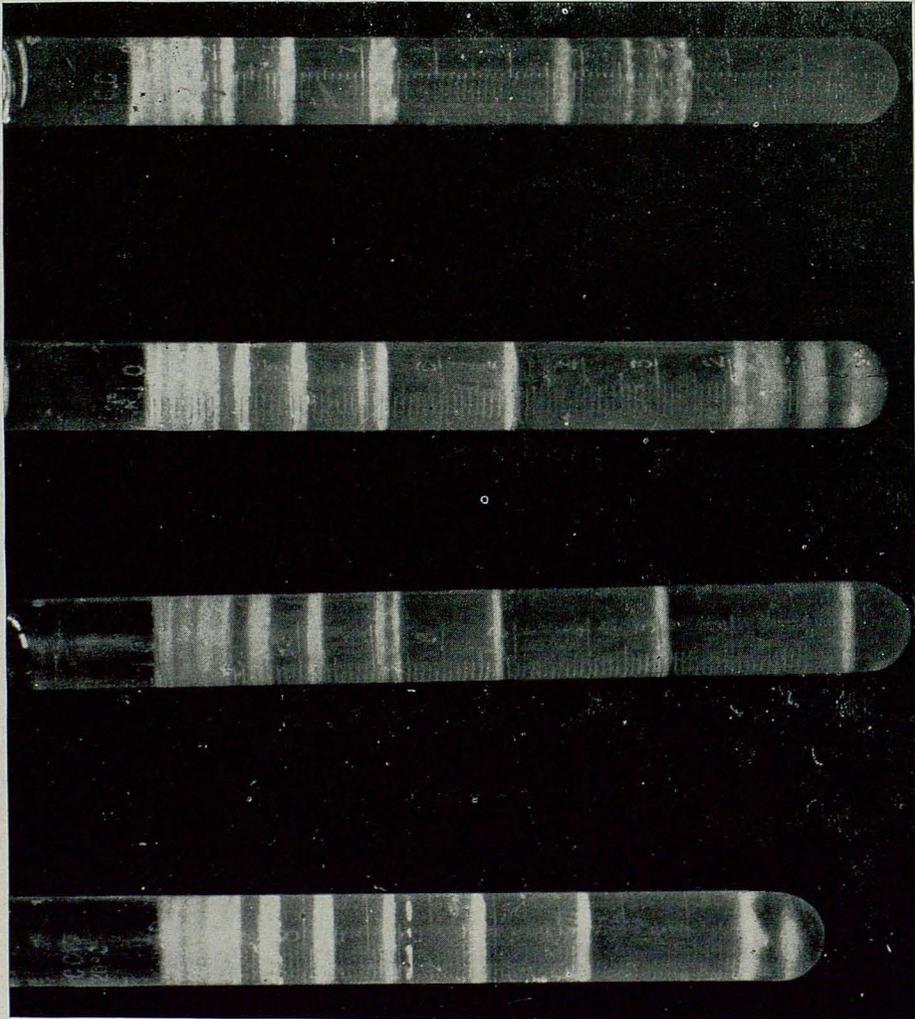


FIG. 14

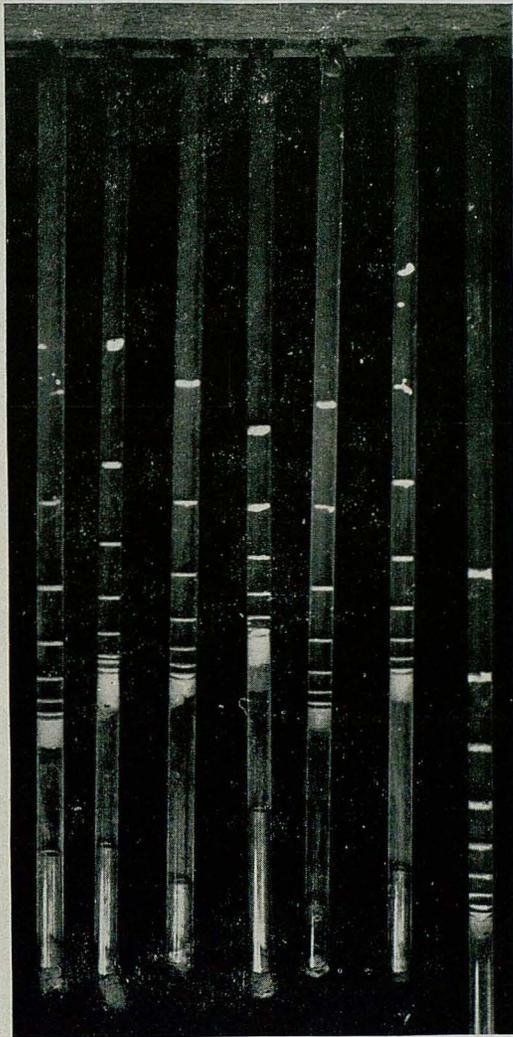


FIG. 16

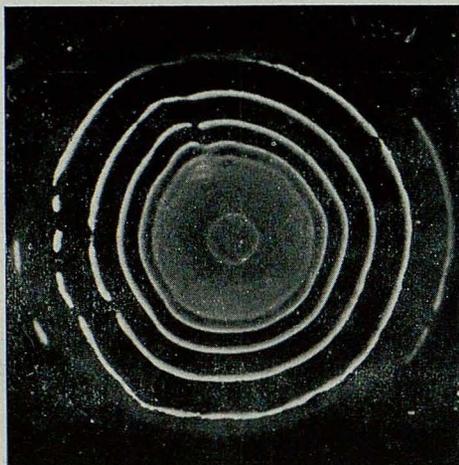


FIG. 17

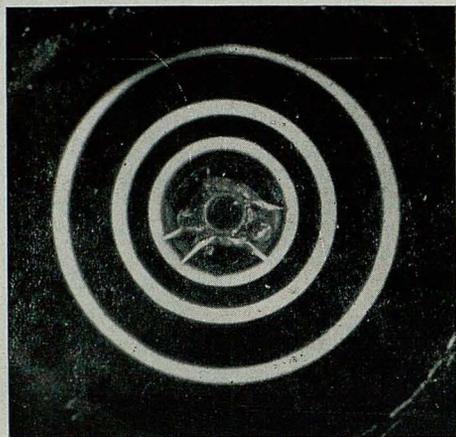


FIG. 18

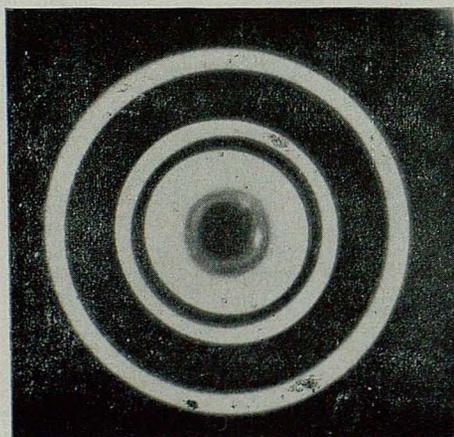


FIG. 19

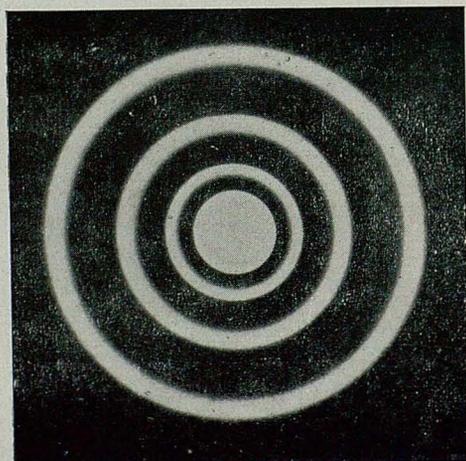


FIG. 20

SOBRE LA TEORIA DE SEPARACION DE ISOTOPOS POR TERMODIFUSION

P o r

J. CASAS y J. M.^a SAVIRÓN

ESTADO DE LA CUESTIÓN

Las columnas de Clusius-Dickel para separación de isótopos por difusión térmica son hoy día unos de los métodos más usados para el enriquecimiento de algunos isótopos estables en fase gaseosa.

Se han dado varias teorías para describir su funcionamiento. Primero primero por los mismos Clusius y Dickel (1 *a*) y a continuación Jensen, Waldman, Bardeen, Majudmar, Debye, V. (2 *a*) a (2 *f*). Por último C. Jones, Furry y Onsager, en un conocido trabajo (3 *a*), dan una descripción completa del comportamiento y rendimientos de estos aparatos, así como muy útiles recomendaciones para el diseño de columnas de producción de isótopos estables, en alto grado de pureza, y en gran escala.

Las columnas citadas consisten generalmente en dos tubos concéntricos, mantenidos a temperaturas distintas mediante dispositivos de calefacción y refrigeración adecuados. Entre los dos se encuentra la mezcla isotópica a separar.

Debido al gradiente de temperatura, en una sección horizontal del tubo, se producen, a causa de la difusión térmica, diferencias en las concentraciones de las dos especies moleculares presentes.

Superpuesto a este efecto y debido al campo de temperaturas existente, se originan en dicha sección diferencias de densidad; inmediatamente aparecen corrientes verticales de convección, dirigidas hacia los extremos del tubo. Debido a las diferencias existentes en las concentraciones, que señalábamos antes, estas corrientes transportan distintas cantidades de las especies presentes. Se obtienen, pues, por la superposición de estos efectos, un efecto transversal de separación de masas y un efecto de transporte, acumulativo, hacia los extremos del tubo.

El proceso, en estos términos, debería continuar indefinidamente; pero la difusión ordinaria, que no había sido tomada en cuenta se opone a que se establezcan diferencias de concentración entre dos secciones paralelas del tubo. De un compromiso entre estos tres efectos, se establece un estado de equilibrio, obteniéndose en los extremos del tubo unas concentraciones distintas de las dos especies isotópicas.

El estudio de las magnitudes de interés en una separación en columna lo hacen fundamentalmente Jones y Furry en función de los "coeficientes

del transporte" H , K_c y K_d que toman en cuenta los fenómenos antes citados. Usualmente los escriben en la forma

$$H = H^{(0)} h' \quad K_c = K_c^{(0)} k_c' \quad K_d = K_d^{(0)} k_d'$$

En que h' , k_c' y k_d' , llamados *factores de forma*, dependen sólo de los radios y temperaturas de la columna y del tipo de interacción molecular del gas que la ocupa. Los términos $H^{(0)}$, $K_c^{(0)}$ y $K_d^{(0)}$ no dependen del modelo molecular.

Para la obtención de los factores de forma, estos autores han estudiado el fenómeno sobre la base de una interacción de tipo Maxwelliano: fuerza entre moléculas $\propto r^{-\nu}$ (r = distancia entre dos moléculas).

Con esto obtienen los valores de los coeficientes del transporte y factores de forma que sirven luego para analizar el comportamiento de las columnas y aparatos de producción en gran escala.

Registra la bibliografía multitud de comprobaciones experimentales de la teoría (3 b), (4 a), (3 a). La conclusión general es que va de acuerdo con el experimento pero, sólo en los casos en que la interacción de la mezcla sea próxima a la maxweliana. Cuando las desviaciones son mayores ya no es apropiada.

Suponiendo para la mezcla una interacción $F = K r^{-\nu}$, los coeficientes del gas varían con la temperatura:

$$\tau \propto T^n, \quad \lambda \propto T^n, \quad D \propto T^{n+1}$$

en que

$$\nu = \frac{2n + 3}{2n - 1}$$

Se observa que todos los gases, salvo algunas moléculas de carácter fuertemente polar, tienen índices de viscosidad comprendidos entre $n = 1$ y $n = 1/2$, correspondientes, respectivamente, a una interacción de Maxwell y a un modelo de esferas duras elásticas, que se pueden considerar como los dos casos límites del potencial de interacción.

Jones y Furry ya recomiendan en su trabajo la obtención de los factores de forma correspondientes al modelo de esferas duras elásticas. Registra la bibliografía, sin embargo, sólo un intento experimental de Grove (5 a), que mide experimentalmente los factores de forma usando columnas de gran diversidad de radios y temperaturas. Las columnas usadas en su trabajo son del tipo de hilo caliente, que sustituyen al cilindro interior. La mezcla usada es He y H_2 de índice de viscosidad $n \approx 0,6$. Especialmente el factor h' es difícil de medir experimentalmente y los resultados no son muy precisos.

R. Simon (5 b) da también indicaciones para la elección del índice más apropiado.

NUESTRO PROPÓSITO

En este trabajo pretendemos la puesta a punto de la teoría para el otro caso límite $n = 1/2$. Esto puede permitir en la práctica el conocimiento del rango de variación máxima que pueden tener las magnitudes de interés en la separación.

El sentido de las desviaciones es ya conocido experimentalmente. Por ejemplo, la presión de la mezcla que dá la mayor separación va disminuyendo conforme lo hace el índice de viscosidad. El conocer el comportamiento en el caso $n = 1/2$ es de utilidad porque permite una interpolación con el otro caso límite $n = 1$.

Análogamente pueden deducirse los valores límites de los transportes, tiempo de equilibrio, rendimientos y demás problemas de diseño.

Nosotros pretendemos adaptar la formulación del problema según Bardem (2 c) a nuestro caso de interacción con el objeto de obtener los factores de forma y transportes en le caso de columnas con pequeña diferencia de radios, que son de gran utilidad cuando se trata de gases inestables en grandes variaciones de temperatura. Estas columnas y las de hilo caliente son los dos únicos tipos empleados en la práctica.

FORMULACION DEL PROBLEMA

NOTACIONES

- r_1 = radio del cilindro exterior.
- T_1 = temperatura del cilindro exterior.
- r_2 = radio del cilindro interior.
- T_2 = temperatura del cilindro interior.
- c_1, c_2 = fracciones molares de las dos especies presentes en la mezcla.
- $2 \pi Q$ = flujo de calor por conducción, por unidad de longitud del tubo.
- r, z, φ = coordenadas polares de un punto de la columna.
- L = longitud de la generatriz de los cilindros.
- η = coeficiente de viscosidad de la mezcla.
- λ = coeficiente de conductividad.
- D_{12} = coeficiente de difusión mutua.
- α = constante de difusión térmica.
- ρ = densidad de la mezcla.
- v = velocidad de convección del gas como un todo.
- v_1 = velocidad de convección de la especie 1.
- v_2 = velocidad de convección de la especie 2.

Tomemos coordenadas polares en el eje del tubo. La distribución de temperaturas en una sección cualquiera del tubo es la dada por conducción

$$2 \pi Q = 2 \pi r \lambda \left(- \frac{dT}{dr} \right) \quad (1)$$

que permite escribir operacionalmente:

$$\frac{\partial}{\partial r} = - \frac{Q}{r \lambda} \frac{\partial}{\partial T} \quad (2)$$

Una vez establecido este campo de temperaturas, en cada punto del tubo se produce un flujo de especies 1 debido a difusión térmica dado por:

$$\vec{I}_1 = \rho [\vec{v} c_1 - D (\text{grad } c_1 - \alpha c_1 c_2 \text{ grad } \log T)] \quad (3)$$

el movimiento del gas, viscoso, producido por esta distribución de temperaturas, es una convección que, al alcanzarse el estado de régimen, $\frac{d\vec{v}}{dt} = 0$ viene regido por la ecuación hidrodinámica

$$(\text{div } \eta \text{ grad}) \vec{v} = \frac{dp}{dz} + \rho g \quad (4)$$

con $v(0, 0, v_z(r))$.

A continuación, para simplificar el tratamiento, se hace la hipótesis, siguiendo a C. Jones (a), que el flujo en cada punto no se modifica con el tiempo.

$$\text{div } \vec{I}_1 = 0 \quad (5)$$

La restricción es, indudablemente, muy fuerte, pero Bardeen (b) ha demostrado que los errores a que conduce son muy pequeños.

Expresando esta condición de transporte estacionario en coordenadas cilíndricas y la relación (1) entre r y T , en cada punto debe cumplirse

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\rho D}{\lambda} \left[\frac{\partial c_1}{\partial T} - \frac{\alpha c_1 c_2}{T} \right] = \frac{\lambda \rho r^2}{Q^2} v \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (6)$$

Hemos despreciado $-D \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2}$; en (6) aclararemos el sentido de esta hipótesis. Y

$$\frac{Q^2}{\lambda r^2} \frac{d}{dT} \frac{\eta}{\lambda} \frac{dv}{dt} = \frac{dp}{dz} + \rho g \quad (7)$$

$$v(r_1) = v(T_1) = 0$$

$$v(r_2) = v(T_2) = 0$$

Por medio de la función $G(T)$ definida por

$$\frac{\partial c_1}{\partial z} G(T) = \frac{r \lambda Q^3}{\rho D} I_1 r = Q^4 \left[\frac{\partial c_1}{\partial T} - \frac{\alpha c_1 c_2}{T} \right] \quad (8)$$

y con la hipótesis de que $\frac{\partial^2 c_1}{\partial z \partial T} = 0$, o lo que es igual que el cambio de concentración con la altura es el mismo en todas las secciones del tubo, se obtienen de la ecuación (6):

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\rho D}{\lambda} \frac{\partial c_1}{\partial z} G(T) = \lambda \rho Q^2 r^2 v \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (9)$$

$$\frac{1}{\lambda \rho Q^2 r^2} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho D}{\lambda} G(T) \right)$$

que substituida en la ecuación (7) y derivando respecto a T

$$\frac{d}{dT} \frac{1}{\lambda r^2} \frac{d}{dT} \frac{\eta}{\lambda} \frac{d}{dT} \frac{1}{\lambda \rho r^2} \frac{d}{dT} \left(\frac{\rho D}{\lambda} G(T) \right) = g \frac{d\rho}{dT} \quad (10)$$

y en los límites $G(T_1) = G(T_2) = 0$ de (8)

$$G'(T_1) = G'(T_2) = 0 \text{ de (8) y (9)}$$

Puesto que estamos tratando un problema de separación, nuestro interés fundamental está en obtener el transporte hacia arriba del tubo, de una de las especies moleculares presentes, en general no isotópicas.

A través de la corona circular comprendida entre r y $r + dr$ de una sección cualquiera del tubo hay un transporte

$$d\tau_1 = \rho c_1 v 2\pi r dr \quad (11)$$

Para toda la sección

$$\tau_1 = 2\pi \int_{r_1}^{r_2} \rho c_1 v r dr \quad (12)$$

que con la expresión del campo de temperaturas (1) y de la velocidad (9) se convierte en

$$\tau_1 = \frac{2\pi}{Q^3} \int_{T_1}^{T_2} c_1 \frac{d}{dT} \left(\frac{\rho D}{\lambda} G(T) \right) dT \quad (13)$$

Integrando por partes queda:

$$\tau_1 = H c_1 c_2 - K_c \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (14)$$

con

$$H = - \frac{2 \pi}{Q^3} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\rho D}{\lambda T} \alpha G(T) dT$$

$$K_c = \frac{2 \pi}{Q^7} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\rho D}{\lambda} \{G(T)\}^2 dT \quad (15)$$

La ecuación de transporte no es correcta. Recordemos que el término $D \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2}$; que tomaba en cuenta el efecto de la difusión ordinaria fue despreciado en (6). Como la difusión de concentración tiende a oponerse a que haya diferencias de concentración en dos planos paralelos, el término requerido es:

$$- K_d \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (16)$$

que puede establecerse de forma parecida a (13). Con ello la ecuación del transporte sería en resumen:

$$\tau_1 = H c_1 c_2 - K_c \frac{\partial c_1}{\partial z} - K_d \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (17)$$

y con ella se resuelven los aspectos principales del comportamiento de la columna.

ELECCIÓN DE LA INTERACCIÓN MOLECULAR Y OBTENCIÓN DE LA FUNCIÓN $G(T)$

Para la resolución de la ecuación (10), en que intervienen todos los coeficientes de transporte del gas es indispensable el conocer cómo dependen de la temperatura.

Ello indudablemente lleva a escoger un modelo de interacción molecular. En esta elección se tropieza con muchas dificultades. La interacción por un lado debe ser analíticamente sencilla para que la resolución de las ecuaciones sea viable y por otro responder a una realidad física.

Nuestra intención, ya expuesta antes, es escoger como modelo para el gas de esferas duras elásticas, al que corresponde, en la ley de Fuerza

$$F = \frac{K}{r^v}, \text{ un exponente } v = \infty.$$

Para nuestro caso el índice n de viscosidad, referido en general, al exponente por la expresión $v = \frac{2n+3}{2n-1}$, vale $\frac{1}{2}$.

De acuerdo con ello las cantidades

$$\frac{\lambda}{T^{1/2}}, \frac{\eta}{T^{1/2}}, \frac{D}{T^{3/2}}, \rho T \quad (18)$$

son independientes de la temperatura.

Por lo tanto al ecuación (1), que da la distribución de temperaturas puede ser integrada

$$2 \log r = - \left(\frac{4}{3} \frac{\lambda}{Q T^{1/2}} \right) T^{3/2} + \text{const.} \quad (19)$$

Conviene ahora usar la nueva variable

$$t = \left(\frac{4}{3} \frac{\lambda}{Q T^{1/2}} \right)^{1/3} T^{1/2} \quad (20)$$

y los parámetros

$$t_i = \left(\frac{4}{3} \frac{\lambda}{Q T^{1/2}} \right)^{1/3} T_i^{1/2} \quad (21)$$

$i = 1, 2$

en los que la expresión entre paréntesis es independiente de la temperatura.

Con estas sustituciones, la ecuación (19) toma la forma

$$r^2 = r_0^2 e^{-t^2} \quad (22)$$

si se introduce la nueva constante r_0 dada por:

$$r_0^2 = r_1^2 e^{t_1^2} \quad (23)$$

Para los parámetros t_1 y t_2 pueden obtenerse las relaciones

$$\frac{t_1^2}{t_2^2} = \frac{T_1}{T_2} \quad t_1^3 - t_2^3 = 2 \log_e \frac{r_1}{r_2} \quad (24)$$

También de (19) se deduce operacionalmente

$$\frac{d}{dT} = \left(\frac{4}{3} \frac{\lambda}{Q T^{1/2}} \right)^{2/3} \frac{1}{2t} \frac{d}{dt} \quad (25)$$

Usando ahora los cambios de variable introducidos en (20) y (23), la ecuación (10) queda reducida a:

$$\frac{d}{dt} \frac{e^{t^2}}{t} \frac{d}{dt} \frac{1}{t} \frac{d}{dt} e^{t^2} \frac{dy}{dt} = \frac{1}{t^3} \quad (27)$$

siendo $y(t)$ una nueva función relacionada con la $G(T)$ por la expresión:

$$y(t) = - \frac{1}{16} \left(\frac{4}{3} \frac{\lambda}{Q T^{1/2}} \right)^{3/4} \frac{r_1 D}{\rho \lambda^4 g T r_0^4} G(T) \quad (28)$$

con el coeficiente de $G(T)$ independiente de la temperatura.

En los límites se verifica para $y(t)$

$$y(t_1) = y(t_2) = y'(t_1) = y'(t_2) = 0 \quad (29)$$

OBTENCIÓN DE SOLUCIONES PARA LOS CASOS EXTREMOS

Las columnas de separación que se presentan en la práctica son de dos tipos.

El primero es del tipo Clusius-Dickel, en el cual la relación de radios $\frac{r_1}{r_2}$ es muy grande, puesto que el cilindro interior se reduce a un hilo delgado.

El segundo tipo es un conjunto de dos cilindros coaxiales de muy poca diferencia de radios; en él la relación $\frac{r_1}{r_2}$ es muy próxima a 1. Este es el caso que vamos a estudiar.

Recordemos que de (24) se verificaba

$$t_1^3 - t_2^3 = 2 \log \frac{r_2}{r_1}$$

$$t_1 \leq t \leq t_2 \quad (30)$$

por lo tanto si

$$\frac{r_2}{r_1} \rightarrow 1 \quad t_1 - t_2 \rightarrow 0 \quad t \rightarrow 0$$

Con t próximo a cero podemos escribir para (27) en primera aproximación

$$\frac{d}{dt} \frac{1}{t^2} \frac{d}{dt} \frac{1}{t} \frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{1}{t^3} \quad (31)$$

Esta ecuación tiene como solución particular $y_1 = -\frac{1}{4!} t^4$ y como solución de la homogénea:

$$u = t^6 \quad v = t \quad w = t^3 \quad z = 1 \quad (32)$$

Para la ecuación general (27) se obtienen como soluciones particulares

$$\bar{y} = \frac{1}{3!} \left(\frac{1}{2} f \cdot e - g \right) \quad \text{con} \quad t = \int e^{-t^2} dt$$

$$\bar{u} = \int e^{-t^2} \left(\int e^{-t^2} dt \right) dt \quad e = e^{-t^2}$$

$$\bar{v} = \int e^{-t^2} dt \quad g = \int e^{-2t^2} dt$$

$$\bar{w} = e^{-t^2}$$

$$\bar{z} = 1 \quad (33)$$

cuyos desarrollos en serie de potencias de t , son

$$\begin{aligned}
 12 \bar{y} &= - \left[t + \frac{1}{4} t^4 - \frac{1}{4} t^7 + \frac{19}{168} t^{10} - \dots \right] \\
 \bar{u} &= \left[\frac{t^3}{6} - \frac{7}{60} t^6 + \frac{41}{720} t^9 - \frac{689}{2640} \cdot \frac{t^{12}}{12} + \dots \right] \\
 \bar{v} &= \left[t - \frac{1}{4} t^4 + \frac{1}{14} t^7 - \frac{1}{60} t^{10} + \dots \right] \\
 \bar{w} &= \left[1 - t^3 + \frac{1}{2} t^6 - \frac{1}{6} t^9 + \frac{1}{24} t^{12} - \dots \right] \\
 \bar{z} &= 1
 \end{aligned} \tag{34}$$

Desarrollados todos, rápidamente convergentes puesto que t es, en los casos usados en la práctica ligeramente menor que 1.

Vamos a expresar las soluciones en una forma más simétrica, suponiendo perturbada la 1.^a aproximación de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 \bar{y} &= - \frac{1}{4} t^4 [1 + a_3 t^3 + a_6 t^6 + \dots] \\
 \bar{u} &= t^6 [1 + b_3 t^3 + b_6 t^6 + \dots] \\
 \bar{v} &= t [1 + c_3 t^3 + c_6 t^6 + \dots] \\
 \bar{w} &= t^3 [1 + d_3 t^3 + d_6 t^6 + \dots] \\
 \bar{z} &= 1
 \end{aligned}$$

La determinación de los coeficientes de perturbación puede hacerse identificando los desarrollos (35) con unas combinaciones lineales de los (34).

La combinación lineal escogida es:

$$\begin{aligned}
 y &= \bar{y} + \frac{1}{12} \bar{v} \\
 u &= -30 \left[\bar{u} - \frac{1}{6} (\bar{z} - \bar{w}) \right] \\
 v &= \bar{v} \\
 w &= \bar{z} - \bar{w} \\
 z &= \bar{z}
 \end{aligned} \tag{35}$$

que, desde luego, forma un conjunto linealmente independiente de ecuaciones.

La identificación lleva a:

$$\begin{aligned} a_3 &= -\frac{9}{14} & b_3 &= -\frac{7}{8} & c_3 &= -\frac{1}{4} & d_3 &= -\frac{1}{2} \\ a_6 &= \frac{109}{420} & b_6 &= \frac{503}{66} & c_6 &= \frac{1}{14} & d_6 &= \frac{1}{6} \end{aligned} \quad (37)$$

La solución general, que cumple las condiciones de contorno (29) es la dada por la expresión

$$y(t) = \frac{\mathcal{A}}{\text{adj}(y)} \quad (38)$$

en la cual:

$$\mathcal{A} = \begin{vmatrix} y & u & v & w & 1 \\ y_1 & u_1 & v_1 & w_1 & 1 \\ y_2 & u_2 & v_2 & w_2 & 1 \\ y_1' & u_1' & v_1' & w_1' & 0 \\ y_2' & u_2' & v_2' & w_2' & 0 \end{vmatrix} \quad (39)$$

y "adj y" es el determinante adjunto del elemento "y".

Las expresiones y , u , v , ect., son las series de potencias (35) y los sub-índices indican el valor de la funciones, o derivadas, para los valores $t = t_1$ y $t = t_2$ respectivamente.

La manipulación de este determinante es complicada y se requiere durante su desarrollo cierto número de cambios de variables hechos para simplificar, en lo posible, los cálculos.

El determinante \mathcal{A} puede expresarse como una combinación lineal de determinantes del tipo

$$\Delta(m, n, l, k) = \begin{vmatrix} t^m & t^n & t^l & t^k & 1 \\ t_1^m & t_1^n & t_1^l & t_1^k & 1 \\ t_2^m & t_2^n & t_2^l & t_2^k & 1 \\ mt_1^{m-1} & nt_1^{n-1} & lt_1^{l-1} & kt_1^{k-1} & 0 \\ mt_2^{m-1} & nt_2^{n-1} & lt_2^{l-1} & kt_2^{k-1} & 0 \end{vmatrix}$$

con coeficientes las a_i , b_i , c_i , d_i , de (37).

El denominador de la solución es un determinante de un tipo análogo al anterior y puede expresarse también como una combinación lineal de determinantes del tipo

$$\delta(m, n, l) = \begin{vmatrix} t_1^m & t_1^n & t_1^l & 1 \\ t_2^m & t_2^n & t_2^l & 1 \\ mt_1^{m-1} & nt_1^{n-1} & lt_1^{l-1} & 0 \\ mt_2^{m-1} & nt_2^{n-1} & lt_2^{l-1} & 0 \end{vmatrix} \quad (40)$$

Para el determinante $adj(y)$ obtenemos inmediatamente la expresión

$$adj(y) = \delta(613) + [c_3 \delta(643) + b_3 \delta(913)] + \quad (41)$$

$$+ [c_5 \delta(673) + b_3 c_3 \delta(943) + (b_3 d_3 - d_6) \delta(916) + b_6 \delta(12, 1, 3)] + \dots$$

expresión en que, cada paréntesis agrupa términos del mismo grado. La inspección de las potencias de t_1 y t_2 que aparecen en los desarrollos muestra que cada $\delta(ijk)$ es una función homogénea de t_1 y t_2 de grado $m + n + l - 2$.

La forma de los desarrollos de los $\delta(m, n, l)$ aconseja expresarlos en función de dos nuevas variables

$$u = \frac{t_2 - t_1}{t_2 + t_1} \quad \bar{t} = \frac{t_1 + t_2}{2} \quad (42)$$

Con ello, los resultados numéricos obtenidos son:

$$\delta(613) = 48 \bar{t}^8 u^4 (15 + 2 u^2 - u^4)$$

$$\delta(643) = 192 \bar{t}^{11} u^4 (3 - 5 u^2 + u^4 + u^6)$$

$$\delta(913) = 384 \bar{t}^{14} u^4 (9 + 21 u^2 + 3 u^4 - u^6)$$

$$\delta(673) = 96 \bar{t}^{14} u^4 (21 - 35 u^2 + 10 u^4 + 2 u^6 + u^8 + u^{10})$$

$$\delta(943) = -96 \bar{t}^{14} u^4 (45 - 3 u^2 - 102 u^4 + 34 u^6 + 25 u^8 + u^{10})$$

$$\delta(916) = 192 \bar{t}^{14} u^4 (45 + 69 u^2 + 144 u^4 + 26 u^6 + u^8 + u^{10})$$

$$\delta(619) = -\delta(916)$$

$$\delta(12, 1, 3) = 96 \bar{t}^{14} u^4 (99 + 627 u^2 + 726 u^4 + 110 u^6 - 25 u^8 - u^{10})$$

La expresión (41) para el desarrollo de $adj(y)$ puede escribirse ahora, utilizando los valores de las a_i , b_i , c_i y d_i dados en (37) y los cambios de variable dados en (42) así

$$adj(y) = 48 \cdot 15 \bar{t}^8 u^4 \left(1 + \frac{1}{3} u^2\right) \left(1 - \frac{1}{5} u^2\right) \\ = 1 - \bar{t}^3 \left(4 + 8 u^2 - \frac{16}{5} u^4 - \frac{16}{25} u^6\right) \quad (43)$$

en que hemos prescindido de los términos en \bar{t}^6 , puesto que $\bar{t} = \frac{t_1 + t_2}{2} \ll 1$

Para el desarrollo del determinante \mathcal{A} se obtiene:

$$-4! \mathcal{A} = \Delta(4613) + [b_3 \Delta(4913) + a_3 \Delta(76131)] + \dots \quad (43')$$

Teniendo en cuenta que los $\Delta(m, n, l, k)$ son funciones homogéneas de t_1 , t_2 y t_3 de grado $m + n + l + k - 2$, hemos agrupado en cada paréntesis los términos del mismo grado.

El cálculo de los $\Delta(m, n, l, k)$ se facilita porque se anula la función y su primera derivada $\Delta' t$ en $t = t_1$ $t = t_2$. Con lo cual $(t - t_1)^2 (t - t_2)^2$ puede sacarse factor de todos los Δ . Por un método de coeficientes indeterminados puede obtenerse el resto del desarrollo, como un polinomio en t .

Con los cambios de variable (45), se obtienen los siguientes resultados:

$$\Delta(4613) = (t - t_1)^2 (t - t_2)^2 [A_0 t^2 + B_0 t + C_0]$$

$$A_0 = 32 \bar{t}^6 u^4 (3 - u^2)$$

$$B_0 = 128 \bar{t}^7 u^4 (3 - u^2)$$

$$C_0 = 16 \bar{t}^8 u^4 (15 - 14 u^2 - u^4)$$

$$\Delta(4913) = (t - t_1)^2 (t - t_2)^2 [A_1 t^5 + B_1 t^4 + C_1 t^3 + D_1 t^2 + E_1 t + F_1]$$

$$A_1 = -32 \bar{t}^6 u^4 (3 - u^2) \quad B_1 = -128 \bar{t}^7 u^4 (3 - u^2)$$

$$C_1 = -64 \bar{t}^8 u^4 (15 - 2 u^2 - u^4) \quad D_1 = -128 \bar{t}^9 u^4 (15 + 4 u^2 - 3 u^4)$$

$$E_1 = -32 \bar{t}^{10} u^4 (35 + 42 u^2 + 3 u^4) (3 - u^2)$$

$$F_1 = -128 \bar{t}^{11} u^4 (15 + 7 u^2 - 19 u^4 - 3 u^6)$$

$$\Delta(7613) = (t - t_1)^2 (t - t_2)^2 [A_2 t^3 + B_2 t^2 + C_2 t + D_2]$$

$$A_2 = +48 \bar{t}^8 u^4 (15 + 2 u^2 - u^4) \quad C_2 = 32 \bar{t}^{10} u^4 (3 - u^2) (19 - 6 u^2 + 3 u^4)$$

$$B_2 = 16 \cdot 32 \bar{t}^9 u^4 (3 - u^2) \quad D_2 = 64 \bar{t}^{11} u^4 (15 - 17 u^2 + 5 u^4 - 3 u^6)$$

En el desarrollo de $\mathcal{A}(\bar{t})$ vamos a conservar únicamente los dos primeros términos puesto que el tercero es del orden de $\bar{t}^9 \ll 1$.

Para la integración posterior de los resultados conviene hacer en (43') las sustituciones:

$$s = \frac{2t - t_1 - t_2}{t_1 + t_2} \quad \bar{t} = \frac{t_1 + t_2}{2}$$

$$u = \frac{t_2 - t_1}{t_2 + t_1} \quad t = \bar{t} (1 + u s)$$

$$(t - t_1)^2 (t - t_2)^2 = \bar{t}^4 u^4 (1 - s^2)^2 \quad (45)$$

$$t_1 \leq t \leq t_2$$

$$-1 \leq s \leq +1$$

$$dt = u t ds$$

Entonces el desarrollo de el det \mathcal{A} valdría:

$$\begin{aligned} -4! \mathcal{A} = & -16 t u^8 (1 - s^2)^2 [A_4 + B_4 u s + C_4 u^2 s^2] + \\ & + \frac{\bar{t}^{15} u^8}{7} (1 - s^2)^2 [A_5 + B_5 u s + C_5 u^2 s^2 + D_5 u^3 s^3 + \\ & + E_4 u^4 s^4 + F_4 u^5 s^5] + \dots \end{aligned} \quad (46)$$

en que:

$$\begin{aligned}
 A_4 &= 45 - 24 u^2 - u^4 & B_4 &= 12 (3 - u^2) & C_4 &= (6 - 2 u^2) \\
 A_5 &= 30240 + 36792 u^2 - 27708 u^4 - 1644 u^6 \\
 B_5 &= 42336 + 26280 u^2 - 14148 u^4 - 156 u^6 \\
 C_5 &= 32760 - 4872 u^2 - 3528 u^4 \\
 D_5 &= 17928 - 6312 u^2 - 176 u^4 \\
 E_5 &= 5292 - 1764 u^2 \\
 F_5 &= 588 - 196 u^2
 \end{aligned}$$

Con esto tenemos calculada la solución general de la ecuación (38)

$$y = \frac{\det \mathcal{A}}{\text{adj}(y)} \quad (47)$$

en que la expresión $\det \mathcal{A}$ es la (46) y la de $\text{adj}(y)$ la (43).

TRANSPORTE DEBIDO A DIFUSIÓN TÉRMICA. — CÁLCULO DE H

De la ecuación del transporte (14) habíamos visto que la contribución a la misma de la difusión térmica era el término $H c_1 c_2$ en que

$$H = - \frac{2 \pi}{Q^3} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\rho D \alpha G(T)}{T} \frac{dT}{T} \quad (48)$$

Teniendo en cuenta las dependencias de los coeficientes gas de la temperatura, el valor de $y(t)$, (28) y el cambio (20), la ecuación puede escribirse en función de las nuevas variables por la expresión

$$H = 2 \pi \left[\frac{\rho^2 g t^5}{\eta} \right] r_0^4 \int_{t_1}^{t_2} \alpha \frac{y(t)}{t} dt \quad (49)$$

en que toda la expresión encerrada entre paréntesis es independiente de la temperatura. Por ello esa expresión debe ser evaluada a la temperatura media del gas en la columna $\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}$ como la más representativa.

Para poner en concordancia nuestros resultados con los coeficientes del caso, tratado por C. Jones, en que se considera el gas encerrado entre paredes planas y expresar las correcciones como factores multiplicativos, recordemos que el coeficiente para este caso era:

$$H^{(0)} = \frac{(2 w)^3 \rho^2 \alpha g B}{6! \eta} \left(\frac{\Delta T}{\bar{T}} \right)^2 \quad (50)$$

con

$$\begin{aligned}
 w &= r_1 - r_2 \\
 B &= 2 \pi \left(\frac{r_1 + r_2}{2} \right) \quad (51)
 \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que

$$\bar{u} = \frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1} \quad (52)$$

$$H^0 = \frac{2\pi}{6!} \left\{ \frac{\alpha \rho^2 g}{\eta} \right\} \frac{1}{2} (r_1 + r_2) (r_1 - r_2)^3 (2\bar{u})^2 \quad (53)$$

Y si escribimos

$$H = H^0 \cdot h'$$

Resulta para h' el valor

$$h' = \frac{6! 27}{8} \frac{\bar{t}^5}{\bar{u}^2} \frac{1}{\frac{1}{2} [e^{+1/2 t_1^2} + e^{-1/2 t_2^2}] [e^{+1/2 t_1^2} - e^{-1/2 t_2^2}]} \int_1^2 \frac{\alpha}{\bar{\alpha}} \frac{y}{t} dt \quad (54)$$

$$\bar{\alpha} = (\alpha)_{\bar{T}} \quad \bar{t} = (t)_{\bar{T}}$$

los valores de $r_1 + r_2$ y $r_1 - r_2$ han sido obtenidos de (22) \bar{t} representa el valor de t a la temperatura

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Para la evaluación de la integral del segundo miembro hace falta escoger una dependencia con la temperatura del factor α de difusión térmica. La bibliografía (6a), (3a) señala muy distintas dependencias pero en los rangos ordinarios de trabajo, las variaciones están ordinariamente comprendidas entre T^0 y T^n .

Nosotros supondremos que $T^{1/2}$ no depende de la temperatura.

Entonces

$$h' = \frac{6! 27}{8} \frac{\bar{t}^4}{\bar{u}^2} \frac{1}{\frac{1}{2} [e^{-t_1^2/2} + e^{-t_2^2/2}] [e^{-t_1^2/2} - e^{-t_2^2/2}]} \int_{t_1}^{t_2} y(t) dt \quad (55)$$

$$\bar{t} = \bar{t} (1 + u^2)^{1/2} \quad (56)$$

$$\bar{u} = \frac{2u}{1 + u^2}$$

y la expresión definitiva para entrar en cálculo es:

$$h' = \frac{6! 27}{8 \cdot 4} \frac{(1 + u^2)^4}{u^2} \bar{t}^4 \times \frac{1}{\frac{1}{2} \left[\exp\left(-\frac{1}{2} t_1^2\right) + \exp\left(-\frac{1}{2} t_2^2\right) \right] \left[\exp\left(-\frac{1}{2} t_1^2\right) - \exp\left(-\frac{1}{2} t_2^2\right) \right]} \int_1^2 y dt \quad (57)$$

Pasaremos a continuación a evolucionar las diversas expresiones que aparecen en (57).

Desarrollando en serie, y con las substituciones (56) obtenemos los valores

$$\frac{1}{2} \left[\exp \left(-\frac{1}{2} t_1^3 \right) + \exp \left(-\frac{1}{2} t_2^3 \right) \right] = 1 - \frac{1}{4} (t_1^3 + t_2^3) + \frac{1}{16} (t_1^6 + t_2^6) + \dots \quad (58)$$

$$\frac{1}{2} \left[\exp \left(-\frac{1}{2} t_1^3 \right) + \exp \left(-\frac{1}{2} t_2^3 \right) \right]^3 = \frac{1}{8} (t_2^3 - t_1^3) \left[1 - \frac{1}{4} (t_1^3 + t_2^3) + \dots \right]$$

y entonces:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left[\exp \left(-\frac{1}{2} t_1^3 \right) - \exp \left(-\frac{1}{2} t_2^3 \right) \right] \left[\exp \left(-\frac{1}{2} t_1^3 \right) - \exp \left(-\frac{1}{2} t_2^3 \right) \right] &= \\ &= 27 \bar{t}^9 u^3 \left(1 + \frac{1}{3} u^2 \right)^3 \mathcal{C} \end{aligned} \quad (59)$$

siendo

$$\mathcal{C} = 1 - 2 t^3 (1 + 3 u^2) + \dots$$

Para la evaluación de la integral $I = \int_{t_1}^{t_2} y dt$ recordemos que en la expresión $\frac{\det \mathcal{A}}{\text{adj}(y)}$ el denominador es una constante y su valor está calculado en (43).

Para el cálculo de la integral del numerador, haremos primero el cambio a la variable s , dado por las (60) y a continuación haciendo uso de las integrales

$$\int_{-1}^{+1} (1 - s^2)^n s^n ds = \begin{cases} = 0 & n = 2k + 1 \\ = \frac{16}{(n+1)(n+3)(n+5)} & n = 2k \end{cases} \quad (61)$$

y de los valores de $\det \mathcal{A}$ calculados en (46), y sacando factores comunes, queda como expresión del valor de $I_2 = \int_1^2 \det \mathcal{A}$ la expresión:

$$\int_{t_1}^{t_2} \det \mathcal{A} dt = 32 [\mathcal{A} - \bar{t}^3 \mathcal{B} + \dots] \quad (62)$$

$$\begin{aligned} 45 \mathcal{A} &= \left(45 - \frac{126}{7} u^2 - \frac{9}{7} u^4 \right) \\ \mathcal{B} &= 6 + \frac{41472}{16 \cdot 45 \cdot 7} u^2 - \frac{28152}{16 \cdot 45 \cdot 7} u^4 - \frac{2232}{16 \cdot 45 \cdot 7} u^6 \end{aligned} \quad (63)$$

A continuación llevando a la expresión de h' dada en (57) los valores calculados de (62), (58) y (43) obtenemos:

$$h' = \frac{(1 + u^2)^4}{\left(1 - \frac{1}{5} u^2\right)^4 \left(1 + \frac{1}{3} u^2\right)} \frac{\mathcal{A} - \mathcal{B} \bar{t}^3 + \dots}{e \mathcal{D}} \quad (64)$$

expresión que, teniendo en cuenta

$$t_1^3 - t_2^3 = 2 \log_e \frac{r_1}{r_2} = 2 \bar{t}^3 u (3 + u^2) \quad (65)$$

puede ponerse en la forma definitiva

$$h' = h_{01}' + h_{02}' \log_e \frac{r_1}{r_2} + \dots$$

$$h_{01}' = \frac{(1 + u^2)^4}{\left(1 + \frac{1}{3} u^2\right)^4 \left(1 - \frac{1}{5} u^2\right)} \left(1 - \frac{18}{35} u^2 - \frac{1}{35} u^4\right) \quad (66)$$

$$h_{02}' = \frac{1}{u(3 + u^2)} \left(\frac{94}{35} u^2 - \frac{33}{70} u^4 + \frac{367}{350} u^6 + \frac{368}{1075} u^8\right) \frac{(1 + u^2)^4}{\left(1 + \frac{1}{3} u^2\right)^4 \left(1 - \frac{1}{5} u^2\right)}$$

Consideremos ahora brevemente la expresión final obtenida.

El factor H de transporte obtenido por nosotros lo ha sido en la siguiente forma:

$$H = H^0 h' \quad (67)$$

siendo h' una función sólo de los radios y de las temperaturas. Por eso la literatura lo conoce con el nombre de "factor de forma" o "corrección de forma al transporte".

En su expresión aparece un término multiplicativo

$$\frac{(1 + u^2)^4}{\left(1 + \frac{1}{3} u^2\right)^4 \left(1 - \frac{1}{5} u^2\right)^2}$$

que, en el caso en que $\ln r_1/r_2 = 0$ (caso plano) da la corrección al H^0 , obtenido por Jones y Furry con una interacción Maxwelliana. El término restante es una corrección de cilindruidad.

En la parte final de este trabajo damos unas tablas comparativas de los valores de h_{01} , h_{02} en función de las temperaturas y una comparación con los resultados para el otro caso límite, $n = 1$.

TRANSPORTES DEBIDOS A CONVECCION. — CÁLCULO DE K_c

En la ecuación de transporte (17), el término que tomaba en cuenta los transportes debidos a convección era

$$- K_c \frac{\partial c_1}{\partial z}$$

donde

$$K_c = \frac{2 \pi}{Q'} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\rho D}{\lambda} \{G(T)\}^2 dT \quad (68)$$

de una manera análoga a la expuesta en el capítulo anterior para el cálculo de H , podemos, considerando las dependencias de los coeficientes del gas con la temperatura, cambiar de variables en esta integral. Usando la nueva variable (42) obtenemos la expresión

$$K_c = \frac{2^{10} \cdot 3^7 \cdot \pi}{4^7} \overline{\left\{ \frac{\rho^3 g^2}{\eta^2 D} t'' \right\}} r_0^8 \int_{t_1}^{t_2} t y^2 dt \quad (69)$$

en que las barras colocadas sobre el factor entre paréntesis, independiente de la temperatura, indican que debe ser evaluado a la temperatura media de la columna.

Análogamente a (56)

$$\overline{\left\{ \frac{\rho^3 g^2}{\eta^2 D} t^{11} \right\}} = \overline{\left\{ \frac{\rho^3 g^2}{\eta^2 D} \right\}} \bar{t}^{11} = \overline{\left\{ \frac{\rho^3 g^2}{\eta^2 D} \right\}} \bar{t}^{11} (1 + u^2)^{11/2}$$

Furry, para el caso plano y dependencia de Maxwell de la fuerza da

$$K_c^{(0)} = \frac{(2 w)^7 \rho^3 g^2 B (\Delta T)^2}{9! \eta^2 D \bar{T}^2} \quad (70)$$

y si expresamos nosotros $K_c^{(0)} = K_c/k_c'$ obtenemos para k_c'

$$k_c' = \frac{2^{10} \cdot 3^7 \cdot 9!}{4^9} \frac{(1 + u^2)^{15/2}}{u^2} \bar{t}^{11} \frac{r_0^8}{(r_1 - r_2)^7 (r_1 + r_2)} \int_{t_1}^{t_2} t y(t)^2 dt$$

Si siguiendo un procedimiento análogo al de H comenzaremos por la evaluación de la expresión

$$\frac{r_0^8}{(r_1 - r_2)^7 (r_1 + r_2)} = \frac{1}{2 \cdot 3^7 \bar{t}^{21} u^7 \left(1 + \frac{1}{3} u^2\right)^7} e \quad (72)$$

$$e = 1 - 4 \bar{t}^3 (1 + u^2) + \dots$$

Del valor dado en (43) para $\text{adj}(y)$ obtenemos

$$\overline{\text{adj}(y)}^2 = 3^4 \cdot 5^2 \cdot 2^3 \left(1 + \frac{1}{3} u^2\right)^2 \left(1 - \frac{1}{5} u^2\right)^2 \bar{t}^{16} u^8 D$$

$$D_c = 1 - \frac{4}{t} \cdot 2 \frac{4 + \frac{44}{5} u^2 - \frac{8}{5} u^4}{1 - \frac{1}{5} u^2} \quad (73)$$

Ahora sólo resta calcular el valor de la integral

$$\int_1^2 \overline{\det \mathcal{A}^3} dt.$$

Si

$$\det \mathcal{A} = a_0 - b_0 \bar{t}^3 + \dots \quad (74)$$

lo podemos poner en la forma

$$(\det \mathcal{A})^2 = a_0^2 - 2 a_0 b_0 \bar{t}^3 + \dots \quad (75)$$

quedándonos con los dos primeros términos del desarrollo en serie.

La integración de (75) nos conduce:

$$\frac{9}{4} \bar{t}^{26} u^{17} \int_{-1}^{+1} (1 + u s) a_0^2 ds +$$

$$+ \frac{9}{4} \int_{-1}^{+1} \bar{t}^{26} u^{17} (-2 a_0 b_0) ds$$

después de hacer los cambios de variables (75)

Usando las integrales

$$\int_{-1}^{+1} (1 - s^2)^4 s^n ds = \begin{cases} = 0 & n = 2K + 1 \\ = \frac{768}{(n+1)(n+3)(n+5)(n+7)(n+9)} & n = 2K \end{cases} \quad (77)$$

vamos a evaluar separadamente ambas integrales. La primera da:

$$\frac{4}{9} \bar{t}^{26} u^{17} \frac{2^8}{5 \cdot 7 \cdot 9} (45)^2 \mathcal{A}_c; \quad \mathcal{A}_c = 1 - 0,8388 u^2 + 0,0599 u^4$$

$$+ 0,0533 u^6 \quad (78)$$

y la segunda

$$- \frac{4}{9} \bar{t}^{26} u^{17} \frac{2^8}{5 \cdot 7 \cdot 9} (45)^2 \cdot 2 t^3 \mathcal{B}_c$$

$$\mathcal{B}_c = 6 + 6,0515 u^2 - 9,1723 u^4 + 0,7162 u^6 \quad (79)$$

Con estas expresiones, los valores de $\text{adj}(y)^2$ de (73) y los valores calculados de $(r_1 - r_2)^{-7} (r_1 + r_2)^{-1} \cdot (r_0)^8$ (72), el valor de K_c' dado en (71) se transforma

$$k_c' = \frac{(1 + u^2)^{15/2}}{\left(1 + \frac{1}{3} u^2\right)^9 \left(1 - \frac{1}{5} u^2\right)} \frac{\mathcal{A}_c - \mathcal{B}_c t^3 + \dots}{\mathcal{C}_c} \quad (80)$$

o bien teniendo en cuenta la forma en que hemos puesto

$$k_c' = k_{c0}' + k_{c1}' lu \frac{r_1}{r_2} + \dots$$

$$k_{c0}' = \frac{(1 + u^2)^{15/2}}{\left(1 + \frac{1}{3} u^2\right)^9 \left(1 - \frac{1}{5} u^2\right)^2} (1 - 0,8388 u^2 + 0,0589 u^4 + 0,0533 u^6)$$

$$k_{c1}' = k_{c0}' \frac{u}{3 + u^2} (9,0316 - 6,4777 u^2 - 1,01442 u^4)$$

Las tabulaciones correspondientes al factor de forma k_c' se muestran al final de este trabajo.

Análogamente a lo que ocurría con el factor h' , la expresión

$$\frac{(1 + u^2)^{15/2}}{\left(1 + \frac{1}{3} u^2\right)^9 \left(1 - \frac{1}{5} u^2\right)^2}$$

da la corrección que hay que aplicar al término $K_c^{(0)}$, del caso plano en el caso de interacción que nos ocupa.

El resto son correcciones de cilindricidad.

TRANSPORTES DEBIDOS A DIFUSION ORDINARIA-TERMINO K_d

El término $-\frac{\partial c_1}{\partial z}$ de la ecuación de transporte (16) fue añadido al final del proceso de evaluación de la misma, para tomar en cuenta el efecto de la difusión ordinaria. Este efecto se había despreciado anteriormente en el tratamiento (14).

Para el término K_d obteníamos

$$K_d = \frac{2 \pi}{Q} \int_{T_1}^{T_2} \lambda \rho D r^2 dT \quad (81)$$

que como los anteriores H y K_c puede ponerse así:

$$K_a = 3 \pi \left(\overline{\frac{\rho D}{t}} \right) r_0^2 \int_{t_1}^{t_2} t^3 e^{-t^3} dt \quad (82)$$

Las barras sobre los paréntesis indican que las cantidades que encierran son independientes de la temperatura y se evalúan a la temperatura media del gas en la columna.

Teniendo en cuenta la forma en que habitualmente escribimos los términos del transporte:

$$K_a = K_a^{(0)} k_a' \quad (83)$$

$$K_a^{(0)} = \frac{2 (r_1 - r_2) \rho D \cdot 2 \pi (r_1 + r_2)}{2}$$

$$k_a' = \frac{K_a}{K_a^{(0)}} = \frac{3 r_0^2}{(r_1 - r_2) (r_1 + r_2) \bar{t}} \int_1^2 t^3 e^{-t^3} dt \quad (84)$$

Las expresiones de $(r_1 + r_2)^{-1} (r_1 - r_2)^{-1} r_0^2$ vienen dadas por:

$$\frac{1}{\left[\exp\left(-\frac{t_1^3}{2}\right) + \exp\left(-\frac{t_2^3}{2}\right) \right] \left[\exp\left(-\frac{t_1^3}{2}\right) - \exp\left(-\frac{t_2^3}{2}\right) \right]} =$$

$$= [2 t^3 u (3 + u^2) [1 - t^3 (1 + 3 u^2) + \dots]]^{-1} \quad (85)$$

También, de (56)

$$\left(\overline{\frac{\rho D}{t}} \right) = \frac{\overline{(\rho D)}}{\bar{t}} = \frac{\overline{\rho D}}{\bar{t} (1 + u^2)^{1/2}}$$

En la integral para k_a' no interviene la función $y(t)$, como era de esperar, puesto que para su obtención se ha despreciado el efecto de la difusión ordinaria (14). Esto hace más fácil su obtención. Por desarrollo en serie y con las sustituciones (20) se obtiene

$$\int_{t_1}^{t_2} e^{-t^3} \cdot t^3 dt = 2 t^{-4} u \left[(1 + u^2) - t^3 (1 + 5 u^2 + 3 u^4 + \frac{1}{7} u^6) + \dots \right]$$

Y en resumen obtenemos para K_a' después de simplificar los resultados

$$k_a' = k_{a_0}' + k_{a_1}' \ln \frac{r_1}{r_2} + \dots$$

Con

$$k'_{a_0} = \frac{(1 + u^2)^{1/2}}{\left(1 + \frac{1}{3} u^2\right)}; \quad k'_{a_1} = \frac{u^2 - u^4 + 8/7 u^6}{u(3 + u^2)} \quad (86)$$

TABULACIONES

En las Tablas I, II, III, se dan los valores de los diversos términos de los desarrollos en serie para los factores de forma puestos del siguiente modo:

$$h' = h_{01}' + h_{02}' \ln \frac{r_1}{r_2} + \dots$$

$$k_c' = k_{c0}' + k_{c1}' \ln \frac{r_1}{r_2} + \dots$$

$$k_a' = k_{a0}' + k_{a1}' \ln \frac{r_1}{r_2} + \dots$$

Los valores u y u que aparecen en la primera columna, representan

$$u = \frac{T_1 - T_2}{T_2 + T_1} \quad u = \frac{T_2^{1/2} - T_1^{1/2}}{T_2^{1/2} + T_1^{1/2}}$$

En las tablas IV, V, VI constan de los valores de h' , k_c' , k_a' en el caso $n = \frac{1}{2}$ para diversos valores de las temperaturas y radios de la columna. En las tablas VII, VIII y IX se dan los valores de las mismas magnitudes correspondientes a $n = 1$.

Finalmente en tabla X y tabla XI se da la magnitud $(K_a'/K_c')^{1/4}$ en los casos $n = 1/2$ y $n = 1$. La presión óptima de separación es directamente proporcional a ella.

TABULACIONES

TABLA I. — VALORES DE h_{01}' , h_{02}'

\bar{u}	u	<i>Furry</i>		<i>Este trabajo</i>	
		h_{01}'	h_{02}'	h_{01}'	h_{02}'
0,1	0,0501	1,001	0,101	1,0062	0,0451
0,2	0,1010	1,006	0,203	1,0255	0,0927
0,3	0,1535	1,013	0,307	1,0593	0,1456
0,4	0,2087	1,024	0,415	1,1103	0,2077
0,5	0,2679	1,039	0,527	1,1844	0,2850
0,6	0,3333	1,061	0,648	1,2902	0,3880

TABLA II. — VALORES DE k_{c0}' , k_{c1}'

\bar{u}	u	<i>Furry</i>		<i>Este trabajo</i>	
		k_{c0}'	k_{c1}'	k_{c0}'	k_{c1}'
0,1	0,0501	1,000	0,172	1,0115	0,1521
0,2	0,1010	1	0,344	1,0419	0,3134
0,3	0,1535	1	0,516	1,0986	0,4951
0,4	0,2087	1	0,688	1,1856	0,7112
0,5	0,2679	1	0,861	1,3156	0,9234
0,6	0,3333	1	1,033	1,5082	1,3409

TABLA III. — VALORES DE k_{d0}' , k_{d1}'

\bar{u}	u	<i>Furry</i>		<i>Este trabajo</i>	
		k_{d0}'	k_{d1}'	k_{d0}'	k_{d1}'
0,1	0,0501	1,0008	-0,033	1,0004	-0,0166
0,2	0,1010	1,0034	-0,066	1,0017	-0,0333
0,3	0,1535	1,0079	-0,098	1,0038	-0,0498
0,4	0,2087	1,0145	-0,129	1,0069	-0,0662
0,5	0,2679	1,0239	-0,158	1,0111	-0,0824
0,6	0,3333	1,0370	-0,186	1,0164	-0,0983

TABLA IV. — VALORES DE h' ($n = 1/2$)

$r_2/r_1 \rightarrow$		1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6
\bar{u}	T_2/T_1						
0,1	11/9	1,05136	1,0288	1,02128	1,01752	1,01526	1,01376
0,2	3/2	1,11819	1,07183	1,05638	1,04865	1,04401	1,04092
0,3	13/2	1,11819	1,07183	1,05638	1,04865	1,04401	1,04092
0,4	7/3	1,31806	1,21419	1,17957	1,16226	1,15188	1,14495
0,5	3/1	1,46941	1,32688	1,27937	1,25562	1,24137	1,23187
0,6	4/1	1,67824	1,48422	1,41955	1,38722	1,36782	1,35488

TABLA V. — VALORES DE k_c' ($n = 1/2$)

$r_2/r_1 \rightarrow$		1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6
\bar{u}	T_2/T_1						
0,1	11/9	1,16363	1,08756	1,06219	1,04952	1,04191	1,03683
0,2	3/2	1,35535	1,19864	1,1464	1,12026	1,10461	1,09417
0,3	13/7	1,59374	1,34616	1,26364	1,22238	1,19762	1,18112
0,4	7/3	1,89675	1,54116	1,42263	1,36336	1,3278	1,3041
0,5	3/1	2,23899	1,77731	1,62341	1,54647	1,5003	1,46953
0,6	4/1	2,84911	2,17863	1,95513	1,84340	1,77635	1,73166

TABLA VI. — VALORES DE k_d' ($n = 1/2$)

$r_2/r_1 \rightarrow$		1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6
\bar{u}	T_2/T_1						
0,1	11/9	0,9838	0,9921	0,9948	0,99625	0,99708	1,0012
0,2	3/2	0,9684	0,98505	0,9906	0,99337	0,99504	0,99615
0,3	13/7	0,95405	0,97894	0,98724	0,99139	0,99388	0,99554
0,4	7/3	0,9407	0,9738	0,98483	0,99035	0,99366	0,99586
0,5	3/1	0,92873	0,96991	0,98364	0,9905	0,99462	0,99737
0,6	4/1	0,9181	0,96725	0,98363	0,99182	0,99674	1,0000

TABLA VII. — VALORES DE h' , $n = 1$

$r_2/r_1 \rightarrow$	1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6
\bar{u} T_2/T_1						
0,1 11/9	1,1020	1,0515	1,03467	1,02625	1,0212	1,01783
0,2 3/2	1,2090	1,1075	1,07366	1,05675	1,0466	1,03983
0,3 13/7	1,3200	1,1548	1,10363	1,07805	1,0627	1,05247
0,4 7/3	1,4390	1,2315	1,16233	1,12775	1,1070	1,09317
0,5 3/1	1,5660	1,3025	1,21466	1,17075	1,1444	1,12683
0,6 4/1	1,7090	1,3850	1,2770	1,2230	1,1906	1,1690

 TABLA VIII. — VALORES DE k'_c , $n = 1$

$r_2/r_1 \rightarrow$	1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6
\bar{u} T_2/T_1						
0,1 11/9	1,1720	1,0860	1,05733	1,04300	1,0344	1,02867
0,2 3/2	1,3440	1,1720	1,11466	1,0860	1,0688	1,05733
0,3 13/7	1,5160	1,2580	1,1720	1,1290	1,1032	1,0860
0,4 7/3	1,6880	1,3440	1,22933	1,1720	1,1376	1,11467
0,5 3/1	1,8610	1,4305	1,2870	1,2152	1,1722	1,1435
0,6 4/1	2,0330	1,5165	1,3443	1,2582	1,2066	1,17217

 TABLA IX. — VALORES DE k'_d , $n = 1$

$r_2/r_1 \rightarrow$	1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6
\bar{u} T_2/T_1						
0,1 11/9	0,96783	0,98433	0,98983	0,99258	0,99423	0,99533
0,2 3/2	0,9374	0,97040	0,98140	0,98690	0,99020	0,9924
0,3 13/7	0,90987	0,95887	0,97520	0,98337	0,98827	0,99154
0,4 7/3	0,88550	0,95000	0,97150	0,98225	0,98870	0,9935
0,5 3/1	0,86593	0,94493	0,97126	0,98443	0,99233	0,9976
0,6 4/1	0,85104	0,94404	0,97504	0,99054	0,99984	1,0060

TABLA X. — VALORES DE $(k_d'/k_c)^{1/4}$, $n = 1$

$r_2/r_1 \rightarrow$	1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6
\bar{u} T_2/T_1						
0,1 11/9	0,9589	0,9713	0,9837	0,9871	0,9891	0,9813
0,2 3/2	0,9104	0,9521	0,9641	0,96035	0,9742	0,9768
0,3 13/7	0,8796	0,9235	0,9401	0,9489	0,9544	0,9582
0,4 7/3	0,8392	0,8816	0,9121	0,9232	0,9300	0,9348
0,5 3/1	0,8025	0,8595	0,8823	0,8946	0,9023	0,9076
0,6 4/1	0,7534	0,8163	0,8322	0,8564	0,8655	0,8717

TABLA XI. — VALORES DE $(k_d'/k_c)^{1/4}$, $n = 1/2$

$r_2/r_1 \rightarrow$	1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6
\bar{u} T_2/T_1						
0,1 11/9	0,9592	0,9757	0,9846	0,9877	0,9901	0,9918
0,2 3/2	0,9139	0,9539	0,9686	0,9764	0,9811	0,9843
0,3 13/7	0,8802	0,9343	0,9550	0,9661	0,9729	0,9775
0,4 7/3	0,8510	0,9169	0,9428	0,9568	0,9655	0,9716
0,5 3/1	0,8259	0,9015	0,9320	0,9487	0,9592	0,9664
0,6 4/1	0,8044	0,8882	0,9228	0,9420	0,9541	0,9625

SEPARACIÓN EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN

Las columnas de estudio usadas corrientemente en el laboratorio tienen una parte "activa" que es la porción del tubo en que actúan simultáneamente la refrigeración y la calefacción. En los extremos hay unos pequeños espacios "muertos" de volumen despreciable frente al de la columna. Para este tipo de columnas se encuentra que el factor de separación una vez alcanzado el equilibrio, varía con la presión según la relación

$$\ln \bar{Q} = \frac{a/p^2}{1 + b/p^4} \tag{100}$$

definiendo el factor de separación como

$$\bar{Q} = \frac{\left(\frac{c_1}{1 - c_1} \right)_{\text{ALTO}}}{\left(\frac{c_1}{1 - c_1} \right)_{\text{BAJO}}}$$

en que c_1 es la concentración de la especie 1 en la muestra tomada del extremo superior de la columna, A, y en el inferior, B.

La teoría prevee para a y b los valores

$$a = \frac{LH}{K_c} p^2 \quad b = (K_d/K_c) p^4 \quad (200)$$

Una columna tiene su máximo factor de separación para una presión

$$P_{\text{MAX}} = b^{1/4} \quad (300)$$

Y el factor de separación correspondiente a esta presión viene dado por

$$\ln \bar{Q}_{\text{MAX}} = \frac{a}{2 b^{1/2}} \quad (400)$$

que con los valores de a y b calculados en (200) y las expresiones de los coeficientes de transporte H , K_c y K_d (50) (68) (83)

$$p^2_{\text{MAX}} = \frac{72 \sqrt{70} \bar{T}^2 R}{\Delta T \cdot \Delta r^2 g} \cdot 10^{-6} \times \frac{(\eta \cdot 10^7) (D \cdot p)}{M} \sqrt{\frac{K'd}{K'c}} \quad (500)$$

$$\ln \bar{Q}_{\text{MAX}} = \left(0,4183 \frac{\Delta T}{\bar{T}} \frac{L}{\Delta r} \frac{h'}{\sqrt{K'_c K'_d}} \right) \alpha_{12} \quad (600)$$

que podemos escribir:

$$\alpha_{12} = F \ln \bar{Q}_{\text{MAX}} \quad (700)$$

en que F no depende más que de los radios y temperaturas de los dos cilindros.

Las expresiones anteriores están ya dadas en unidades prácticas. Todas las magnitudes deben expresarse en c. g. s. y la presión en Atmósferas.

Los símbolos que aparecen en los párrafos anteriores representan:

- \bar{T} Temperatura media del gas en la columna. Debe tomarse la experimental.
- R Constante de los gases.
- η Viscosidad.
- D Coeficiente de difusión.
- M Masa molecular de la mezcla = $c_1 M_1 + c_2 M_2$.
- h' , k'_c , k'_d Factores de forma.
- L Longitud del tubo.
- α_{12} Constante de difusión térmica.

De (500) se deduce inmediatamente que, para una columna de dimensiones y temperaturas, r_1 y r_2 , T_1 y T_2 , fijas, sólo hay un término que tome en cuenta la interacción molecular que es K_c'/K_d' . Los demás términos son constantes del aparato o valores medios de los coeficientes de transporte del gas. Por lo tanto, las únicas discrepancias que pueden ocurrir entre el caso de interacción Maxwelliana y el que se estudia en este trabajo, son debidas a aquel término. En las tablas X y XI damos una serie de valores que permiten apreciar las discrepancias entre ambos casos.

En ninguno de los casos dados en la tabla, las discrepancias entre los dos conjuntos de valores $n = 1$ y $n = \frac{1}{2}$ son superiores al 1,5 %.

Ya era previsible, aunque sólo de forma cualitativa, el sentido de las desviaciones de los valores de la presión óptima de separación cuando el índice de fuerza se hace menor que uno. Lo que no se conocía era el valor real de tales desviaciones.

Ahora puede comprobarse cuantitativamente cómo el tipo de interacción de la mezcla gaseosa influye en la separación.

Para pequeñas columnas del laboratorio las diferencias son poco importantes, pero no así para las instalaciones de separación en gran escala, de varias etapas, en que la presión llega a ser del orden de 4 a 8 atmósferas.

En lo referente al factor máximo de separación, dado por (600), las predicciones teóricas ya no son buenas. Hay muchos factores que influyen en la altura del máximo. Entre ellos los espacios muertos de la columna entre las tomas de muestras, etc., la falta de verticalidad, irregularidades en la construcción, las faltas de cilindridad que originan convecciones parásitas, etc.

Otra razón de importancia para la falta de exactitud de la teoría en este aspecto es la dependencia del factor de forma h' con la temperatura. En este trabajo hemos supuesto que h' variaba con la temperatura proporcionalmente a $T^{1/2}$. Esto en general no es cierto. En los gases de moléculas no polares y de poca interacción, esta hipótesis decididamente es falsa. En el Ne depende muy poco de la temperatura (6 a).

Por lo tanto, es de esperar que se obtengan datos de poco valor para h' , excepto en gases en que α_{12} dependa de la temperatura con $T^{1/2}$.

COMPARACION CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se han hecho tres comparaciones de nuestros resultados teóricos con resultados experimentales.

El primero para una mezcla $CH_4/^{20}Ne$ [M. Huber (7 a) 1959] en concentraciones $c_1 = 0,73$, $c_2 = 0,27$.

el Metano tiene un índice de viscosidad $n \simeq 1$ y el ^{20}Ne de aproximadamente $n \simeq \frac{1}{2}$. Este es un caso en que los resultados experimentales de la presión óptima de separación, deben estar comprendidos entre los dados por Furry y los de este trabajo.

La columna empleada por M. Huber tiene las siguientes características:

Longitud del tubo: $L = 1490$ mm.

Radio del tubo exterior: $r_1 = 27,4$ mm.

Temperatura del tubo exterior: $T_1 = 425^\circ$ K.

Radio del tubo interior: $r_2 = 12$ mm.

Temperatura del tubo interior: $T_2 = 285^\circ$ K.

Ambas temperaturas se consiguen mediante vapores de orto-diclorobenceno y circulación de agua, respectivamente.

La temperatura media experimental del gas en la columna es de

$$\bar{T} = 383^\circ \text{ K}$$

que coincide bastante bien con la calculada teóricamente.

Para la evaluación de los coeficientes de transporte del gas hemos adoptado un potencial de Lennard Jones (6-12) y seguido el método de Hirschfelder. Los parámetros σ_{12} y ϵ_{12}/K para la mezcla los hemos tomado de los datos experimentales de Fischer (8 a),

$$\sigma_{12} = 2,87 \text{ \AA} \quad \epsilon_{12}/K = 85^\circ$$

Con esto se obtiene:

$$\eta : 10^7 = 3018 \text{ poise} \quad D = 0,5225/p \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

(p en atm.)

Y de (500)

$$b^{1/2} = 0,7127 \text{ (Furry)}$$

$$b^{1/2} = 0,6914 \text{ (este trabajo)}$$

teniendo en cuenta que la expresión $(K_d'/K_c)^{1/2}$ vale en los dos casos

$$(K_d'/K_c)^{1/2} = 0,870 \quad n = 1$$

$$(K_d'/K_c)^{1/2} = 0,844 \quad n = 1/2$$

Los datos experimentales responden siempre a una ecuación

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

tomando en abscisas $p^2/\ln \bar{Q}$ y en ordenadas p^4 se obtiene una recta de ecuación

$$ax = b + y$$

que puede ajustarse por el método de mínimos cuadrados o gráficamente si se dispone de puntos suficientes.

Siguiendo el primer procedimiento hemos obtenido con los tres puntos experimentales de Huber el valor

$$b^{1/2} = 0,7106$$

quedando en resumen,

$p = 642$ mm. Hg	Furry
$p = 640$ mm. Hg	Exper.
$p = 632$ mm. Hg	Este trab.

Se encuentra en este caso una buena coincidencia de las predicciones teóricas con los datos experimentales.

El segundo análisis de datos experimentales de separación ha sido hecho para una mezcla, no isotópica también, de $\text{NH}_3/^{20}\text{Ne}$, M. Huber (7 a), usando la misma columna.

De sus datos experimentales se obtiene un valor para la presión en el máximo de

$$b^{1/2} = 0,7197$$

Para el cálculo teórico de las constantes de las mezclas, ya que no se dispone de datos experimentales, hemos usado los valores de σ_{12} y ϵ_{12} dados por Clusius y medidos a partir de la constante de la difusión térmica. Aunque la molécula de NH_3 tiene un carácter polar muy marcado ($\mu = 1,4$ debyes), se ha comprobado que la mezcla de moléculas polares y no polares responde muy bien a un potencial Lennard-Jones si los parámetros son adecuados. Se ha obtenido

$$10^7 \cdot \eta = 2410 \text{ poise} \quad D = 0,6468/p \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

Teniendo en cuenta que las fracciones molares de los dos componentes son $c_1 = 0,6$ y $c_2 = 0,4$, la masa molecular de la mezcla es

$$M = c_1 M_1 + c_2 M_2 = 18,21$$

Con lo que se obtiene

p (max.) = 650 mm. Hg	(Furry)
p (max.) = 644 mm. Hg	(Exp.)
p (max.) = 640 mm. Hg	(Este trab.)

Para la mezcla isotópica $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ se ha hecho una tercera y más ajustada comprobación. En la figura 1 se ve un esquema de la columna utilizada.

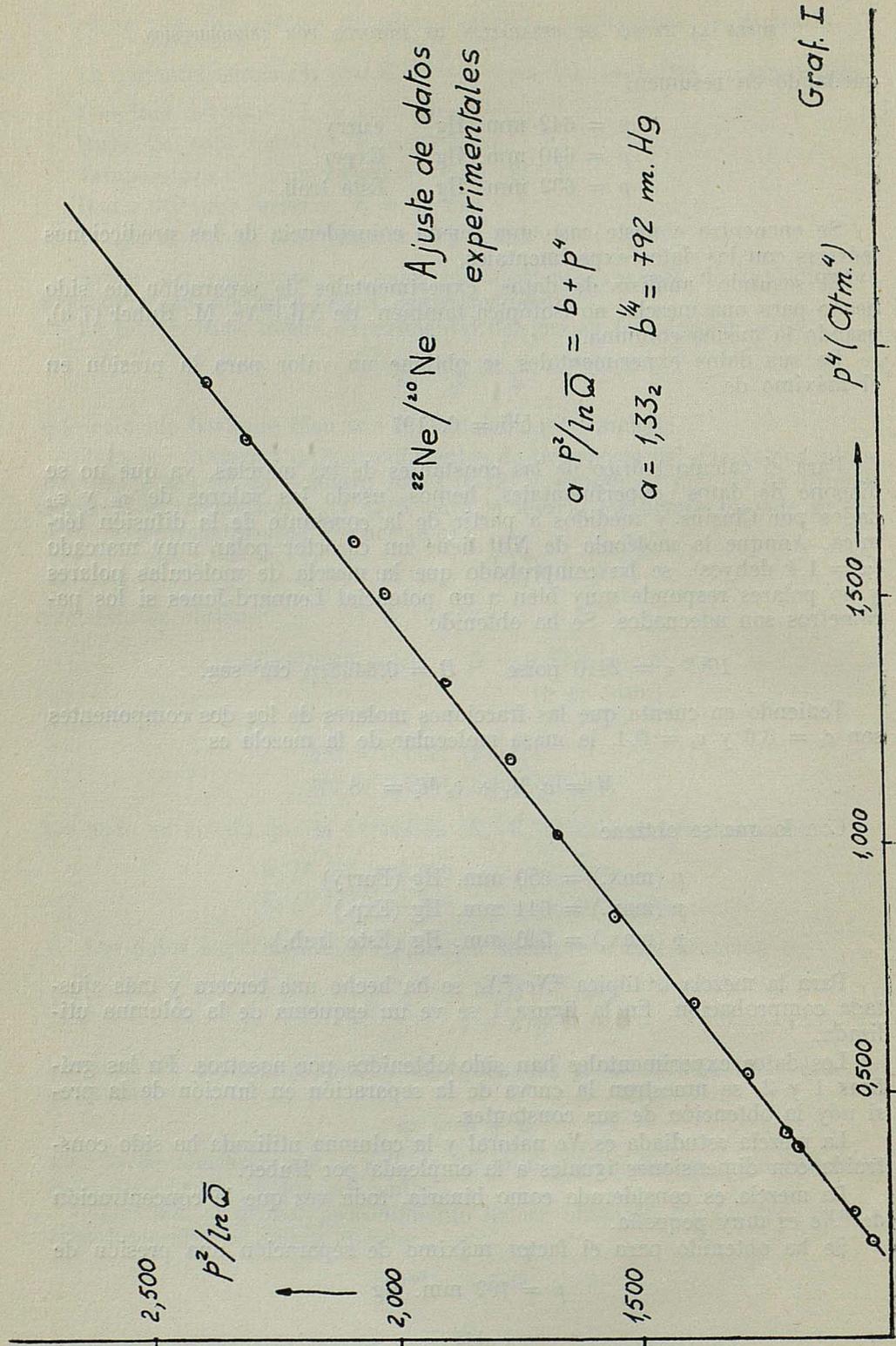
Los datos experimentales han sido obtenidos por nosotros. En las gráficas 1 y 2, se muestran la curva de la separación en función de la presión y la obtención de sus constantes.

La mezcla estudiada es Ne natural y la columna utilizada ha sido construida con dimensiones iguales a la empleada por Huber.

La mezcla es considerada como binaria, toda vez que la concentración de ^{21}Ne es muy pequeña.

Se ha obtenido para el factor máximo de separación una presión de

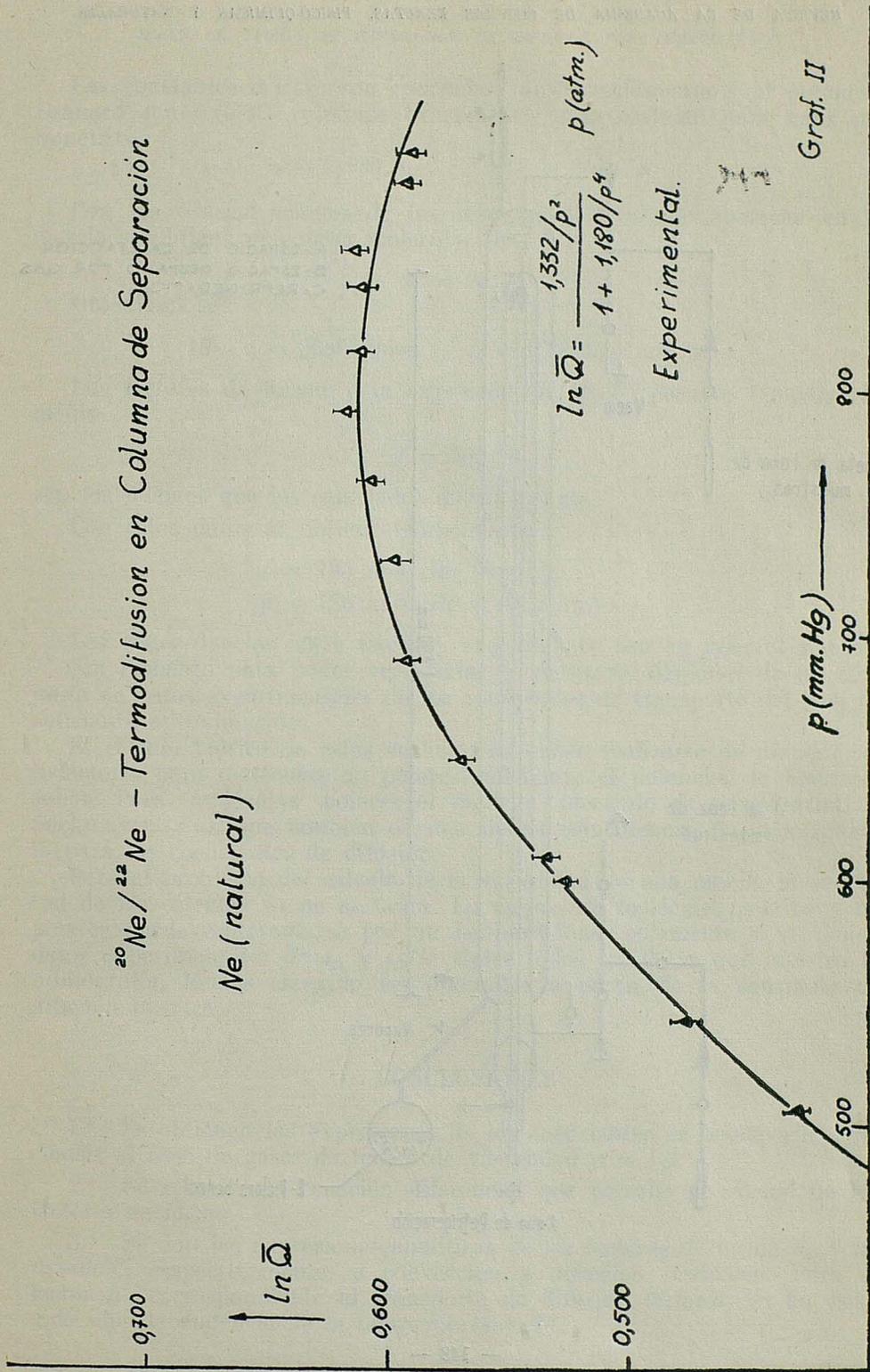
$$p = 792 \text{ mm. Hg}$$



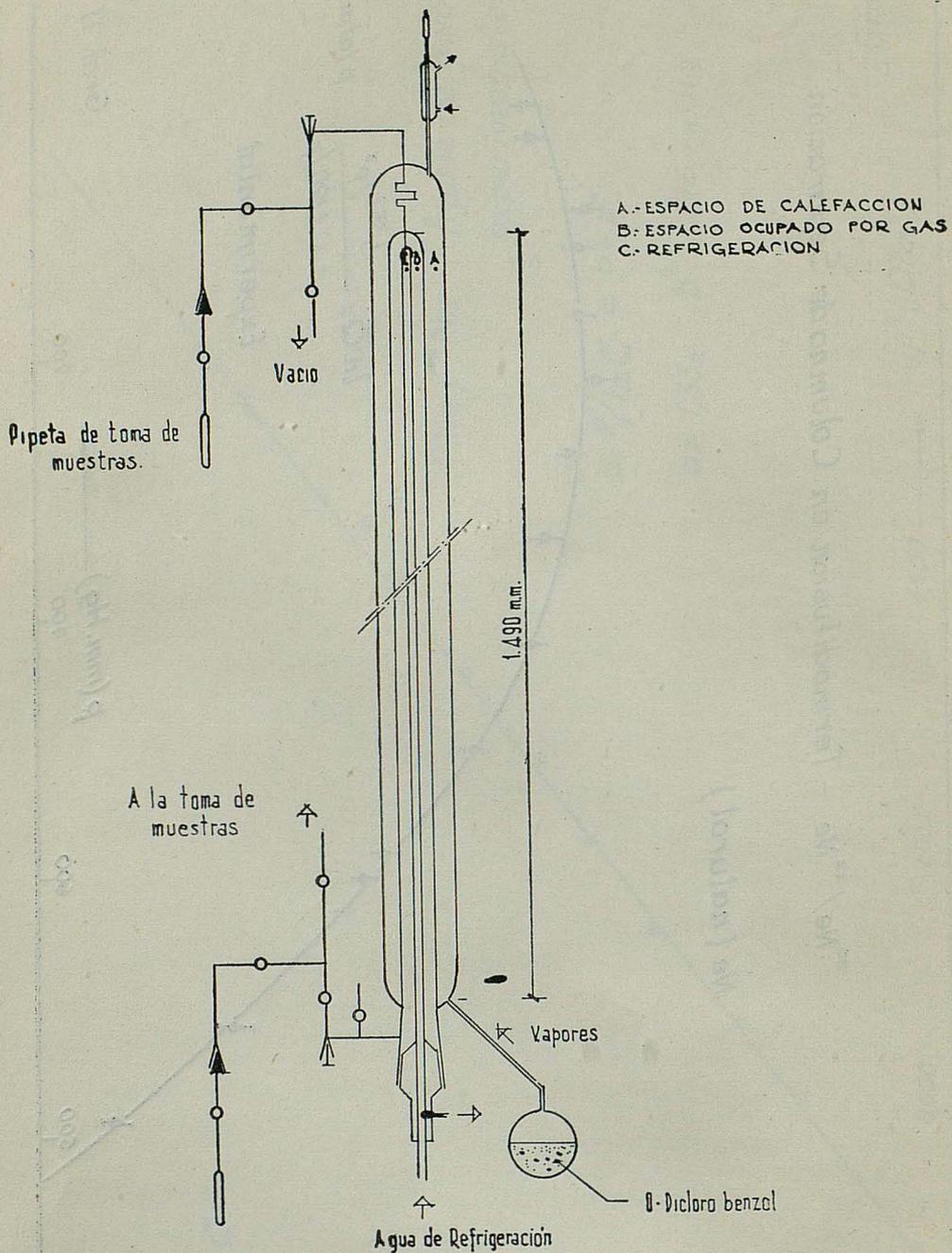
Graf. I

$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ - Termodifusion en Columna de Separación

Ne (natural)



Graf. II



Las constantes del *Ne* son conocidas muy exactamente y el potencial Lennard Jones (6-12) responde exactamente a la realidad para unos parámetros

$$\sigma_1 = 2,789 \text{ \AA} \quad \epsilon_1/k = 35,7 \text{ }^\circ\text{K}$$

Con las concentraciones de los isótopos del *Ne* que aparecen en la mezcla se obtiene una masa molecular de

$$M = 20,17$$

Obteniéndose:

$$10^7 \cdot \eta = 3680 \text{ poise} \quad D = 0,3706/p \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

Los factores de forma y la expresión $(K'_d/K_c)^{1/2}$ para la temperatura media

$$\bar{T} = 383 \text{ }^\circ\text{K}$$

son los mismos que los calculados anteriormente.

Con estos datos se obtiene teóricamente:

$$p = 795 \text{ mm. Hg (Furry)}$$

$$p = 786 \text{ mm. Hg (Este trab.)}$$

Las concordancias entre teoría y experimento son en general buenas.

Sin embargo para poder verificarlas es necesario disponer de un conjunto de datos experimentales de los coeficientes de transporte del gas, de suficiente aproximación.

El cálculo teórico de estos coeficientes puede realizarse de manera satisfactoria para moléculas no polares, mediante el potencial de Lennard-Jones. Para moléculas polares el modelo adecuado es el potencial de Sockmayer (9 a), que también da una buena coincidencia. Y análogamente para los coeficientes de difusión.

Para el problema del cálculo de la viscosidad de una mezcla la exactitud de los cálculos ya no es tanta. La mezcla de moléculas polares y no polares puede representarse por un Lennard-Jones solamente si se tienen datos experimentales de σ_{12} y ϵ_{12}/k . Entre todos los datos que registra la bibliografía, hemos escogido los obtenidos a partir de la constante de difusión térmica.

CONCLUSIONES

1.^a Se obtienen las expresiones de los coeficientes de transporte, adecuadas al caso de gases de índice de viscosidad $n = 1/2$.

2.^a Se resuelve la ecuación diferencial que permite el cálculo de los factores de forma.

3.^a Se dan las expresiones analíticas de los factores de forma k'_c y k'_d debidos, respectivamente, a convección y difusión ordinaria. Para el factor h' , correspondiente al transporte de difusión térmica, se ha escogido una dependencia de la temperatura $\propto T^{1/2}$.

4.^a Se expresan todos los resultados anteriores en forma de correcciones multiplicativas a los términos de transporte dados, para el caso plano e interacción maxwelliana, por Jones y Furry. El primer término del desarrollo toma en cuenta el nuevo modelo de interacción y el segundo la cilindridad de la columna.

5.^a Se dan tablas comparativas de los resultados obtenidos por nosotros para los factores de forma con los del caso $n = 1$.

6.^a Se expone un estudio comparativo de las presiones óptimas de separación en los dos casos límites, tabulando la combinación de factores de forma $(K'_d/K_c)^{1/4}$ en los dos casos, en contrándose que para los rangos de temperatura de la tabla, las desviaciones del caso $n = 1/2$ son inferiores a lo supuesto por Jones. La mayor discrepancia entre los dos casos es de un 1,6 %.

7.^a Se han hecho tres comprobaciones de la teoría con los datos experimentales. El acuerdo en general es satisfactorio. Debe tenerse en cuenta al hacer tales comprobaciones, que los datos experimentales de los coeficientes de viscosidad y difusión son preferibles siempre a los calculados teóricamente usando el potencial Lennard Jones. En caso de no existir, como ocurre con la segunda mezcla estudiada, hemos tomado las constantes ϵ_{12} , σ_{12} del potencial, medidas, a partir de difusión térmica, por considerarlo preferible.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de un programa de investigación de la Junta de Energía Nuclear.

Los autores agradecen a la Fundación "Juan March" su asistencia económica. Al señor Brosed y señorita C. Cuevas la ayuda en la revisión de los cálculos y al doctor M. Quintanilla la colaboración en las medidas.

Universidad de Zaragoza
Sección de Física Experimental
del C. S. I. C.

BIBLIOGRAFIA

- (1a) Clusius y Dickel: Naturwiss, 26, 546 (L), 1938.
- (2b) Waldman Zeits f.: Physik. 114, 53, 1939.
- (2c) Bardeen: Phys. Rev. 58, 94 (L), 1940.
- (3) C. Jones y Furry: Rev. Mod. Phys. 18, 153, 1946.
- (4a) Proceedins of Int. Symposium on Isotope separation North Holland Pub. Comp. Amsterdam, 1958.
- (5a) Grove: Ref. (4a), pág. 462.
- (5b) R. Simon: Phys. Rev., 69, 596, 1946.
- (6a) Watson: Ref. (4a), 446.
- (7a) M. Huber: Tesis, Zürich, 1952.
- (8a) M. Fischer: Tesis, Zürich, 1959.
- (3b) Hirschfelder Bird y Spatz: *Molecular teory of Gases*.
- (9a) Stockmayer: Ver Ref. (3b), pág. 397.
- (2a) Jensen: Z. Ang. Chem., 54, 405, 1941.
- (2f) Debye: Ann d. Physik, 36, 284, 1939.
- (2e) Madjumar: Phys. Rev. 81, 844, 1951.
- (3b) Una amplia bibliografía experimental está expuesta al final de Ref. (3a).

Al terminar de redactar esta memoria hemos tenido noticia, de que ha sido presentada al congreso sobre separación y utilización de Isótopos celebrado en París en abril de 1962, una comunicación sobre un problema análogo al nuestro, por V. Halle. Se trata en ella exclusivamente el problema para columnas de hilo caliente. No conocemos su contenido por no haber sido publicada todavía.

NOTAS HISTOLOGICAS DEL TALLO DEL *FOENICULUM VULGARE* Miller

p o r

HORACIO MARCO MOLL

INTRODUCCIÓN

La planta *Foeniculum vulgare* Miller, vulgarmente conocida bajo el nombre de hinojo, con una sinonimia muy rica en España, especialmente en la región vasca, es una planta muy extendida en todas las regiones de nuestra Península, siendo muy propia de eriales y terrenos en barbecho. En Aragón tiene una amplia extensión, con su desarrollo pleno en los meses de agosto y septiembre.

Esta planta, muy conocida en la antigüedad, ya que era utilizada por los egipcios, es diurética, carminativa, digestiva y lactagoga.

El objeto del presente trabajo es proporcionar una nota descriptiva, acerca de las características histológicas y organogénicas del tallo de estas plantas.

MATERIAL Y TÉCNICA

Fueron recolectados fragmentos de tallos aéreos y de la porción rizomatosa de los mismos, en ejemplares que se desarrollan en los barbechos y eriales situados en las tierras del Ayuntamiento de Garrapinillos (Zaragoza).

La técnica utilizada, fue la de realizar simples cortes con el microtomo de mano y tinción diferencial a base de floroglucina clorhídrica. Igualmente se incluyeron cortes, sin previa tinción, a base de una rápida deshidratación e inclusión directa en bálsamo de Canadá.

Otros fragmentos de tallo, fueron fijados en solución de Karpechenko (según la fórmula de la solución A y B, en la relación 11:4). La inclusión se realizó según la técnica del alcohol butílico y los bloques incluidos en parafina, se seccionaron a 15 micras de espesor. La tinción utilizada fue la de safranina y azul de anilina diferencial. Los dibujos fueron realizados en cámara clara, con el papel al nivel de la mesa. Las microfotografías en cámara Leitz, microscopio ortolux, utilizando placas Vafca, Universal Ortocromática, sensibilidad 27° , scheiner $\frac{17^\circ}{10}$ DIN.

CARACTERES CONSTITUCIONALES

El tallo aéreo del *Foeniculum vulgare*, se presenta con una sección perfectamente circular. Inicialmente se aprecia la existencia de una epidermis, con un fuerte engrosamiento de la membrana cutinizada; las células epidérmicas prácticamente se hallan carentes de cloroplastos. Inmediatamente por debajo de la citada capa, se dispone otra monoestratificada, que representan una formación colenquimatosa de célula incoloras, con una membrana celulósica fuertemente engrosada. Acto seguido se observan unas acumulaciones de parénquima clorofílico muriforme, con una elevada concentración de cloroplastos. En corte transversal se aprecian que estos paquetes se hallan, por término medio, en número de unos veinte; la longitud de los citados paquetes columniformes [fig. 2, g) de la lám. I], es de unas 250 micras. El número de capas de células parenquimatosas, según se aprecia en las preparaciones objeto de estudio, es algo variable, pero suelen ser del orden de unas tres o cuatro capas. El número de cloroplastos contenidos en cada célula parenquimatosa oscila entre diez a trece o catorce (fig. 1).

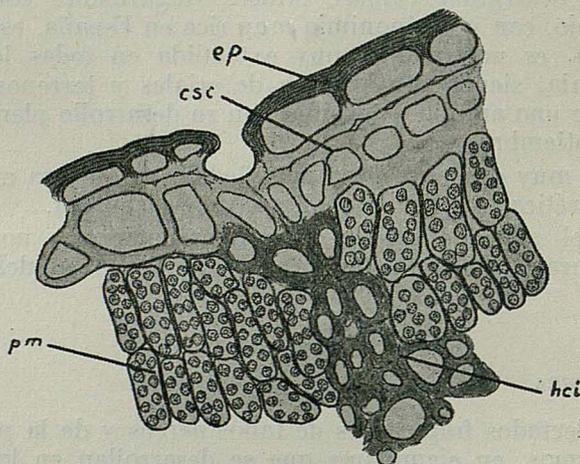


FIG. 1. — *Foeniculum vulgare*. Detalle de la porción periférica del tallo con la epidermis cutinizada ep); la capa subhipodérmica colenquimatosa, csc); el haz colenquimatoso interparenquímico, hci); y las células de los parénquimas muriformes, pm). Dibujado en cámara clara, con el papel al nivel de la mesa. Obj. 45 x; oc. 10 x. Reproducción 2/3 del original.

Separando estos paquetes de tejido parenquimatoso clorofílico, se puede apreciar la presencia de unos cordones de haces colenquimatosos [fig. 1 y 2 de la Lám. I y fig. 3 de la lám. II], con membranas engrosadas, que corresponden a la variedad de colénquima laminar y que se conexas con la capa colenquimatosa monoestratificada periférica o capa subhipodérmica.

Por debajo y enfrente de esto cordones colenquimatosos, se aprecia la existencia de unos tubos secretores [lám. I, en las fig. 1 y 2 d)], que

se hallan tapizados por una capa monoestratificada de células secretoras, de forma aplanada en el sentido de la disposición longitudinal del tubo secretor. Estas células muestran un núcleo perfectamente identificable y en algunas preparaciones, puede ser observado el producto coagulado en la luz del ductus secretor [fig. 2 d) de la lám. I]. Los conductos secretores se hallan rodeados por un conjunto de células parenquimatosas, del tipo incoloro, como ya había comprobado en las Umbelíferas SUTTON (6). Enfrente de los tubos secretores, se distinguen los haces líbero leñosos, el líber dirigido hacia la parte externa y los haces leñosos hacia la parte interna. En realidad hay un cambium, que a modo de anillo se dispone en contacto con el haz liberiano. Los haces leñosos [fig. 2 y lám. III, fig. 6;

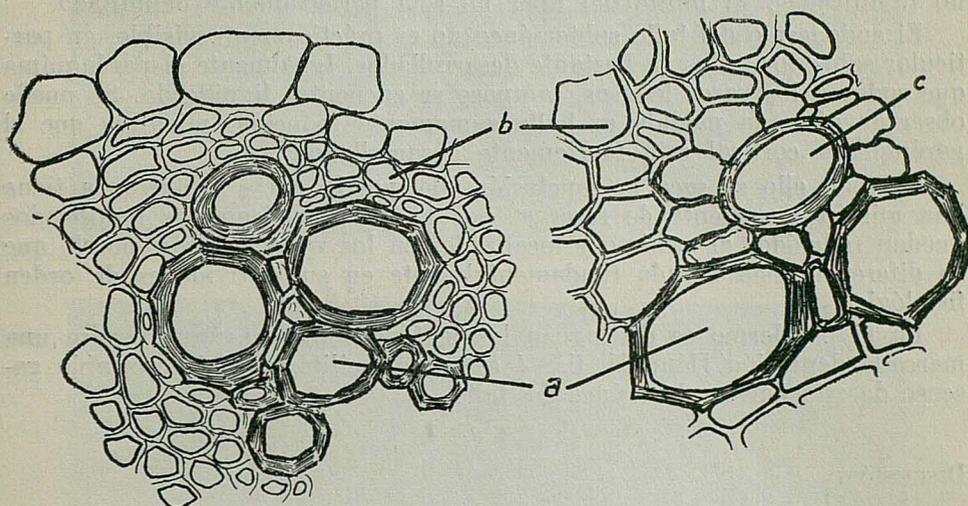


FIG. 2. — *Foeniculum vulgare*. Detalle de dos grupos de haces leñosos. Estos aparecen rodeados por un colénquima del tipo lagunar. a) vasos leñosos; b) colénquima; c) tubo vascular rodeado por una agrupación cilíndrica de parénquima incoloro. Papel al nivel de la mesa. Obj. 45 x; oc. 10 x. Reproducción 2/3 del original.

lám. I, fig. 1 y 2 f)], son sumamente engrosados y la lignina se dispone en agrupación helicoidal. Separando a estos haces y dispuestos en forma de un anillo más o menos zigzagueante, se distingue realmente otra capa de colénquima, de membranas no tan fuertemente engrosadas como en el caso de los cordones interparenquimatosos, que coadyuvan al sostenimiento de estos tallos.

Junto a estos paquetes vasculares, hemos observado la existencia de uno o dos conductos especiales (fig. 2, c), de luz con sección transversal oval, cuyas paredes exhiben una mezcla de lignina y celulosa, como se ha podido comprobar, utilizando los reactivos diferenciales de estas sustancias. Estos tubos se hallan rodeados por unas células dispuestas en un cilindro monoestratificado, de membrana celulósica, apenas engrosada y con los caracteres propios de células pertenecientes al parénquima incoloro, probablemente

se debe de tratar de un xilema parenquimatoso que rodea a un *elemento vascular*.

En la parte central, se disponen un conjunto de células con membranas celulósicas, que constituyen la médula.

La porción subterránea del tallo, presenta, como puede apreciarse en la lám. II, fig. 4, una capa suberosa o *peridermo*, de grosor relativamente considerable, irregularmente dispuesta sobre el parénquima cortical. El anillo de tejido de sostén, que se observa en la parte aérea, ha desaparecido totalmente en esta región y únicamente se observan los haces líbero-leñosos independientes, aunque mucho más alargados, formando una especie de radios separados por un parénquima incoloro interr radial, con membranas no lignificadas. El límite del líber no está perfectamente delimitado.

El endodermo del tallo subterráneo no es prácticamente visible, en particular sobre los tallos ya bastante desarrollados. Igualmente el parénquima que rodea a los vasos leñosos, tampoco se encuentra lignificado. Se puede observar cómo la médula se halla sumamente reducida, mientras que el parénquima cortical está fuertemente desarrollado.

De todo ello se saca la conclusión, de que la parte subterránea tiene una misión puramente de reserva, por lo que los elementos lignificados quedan reducidos al mínimo y localizados en los vasos leñosos, por lo que su diferencia está basada fundamentalmente en sus actividades de orden fisiológico.

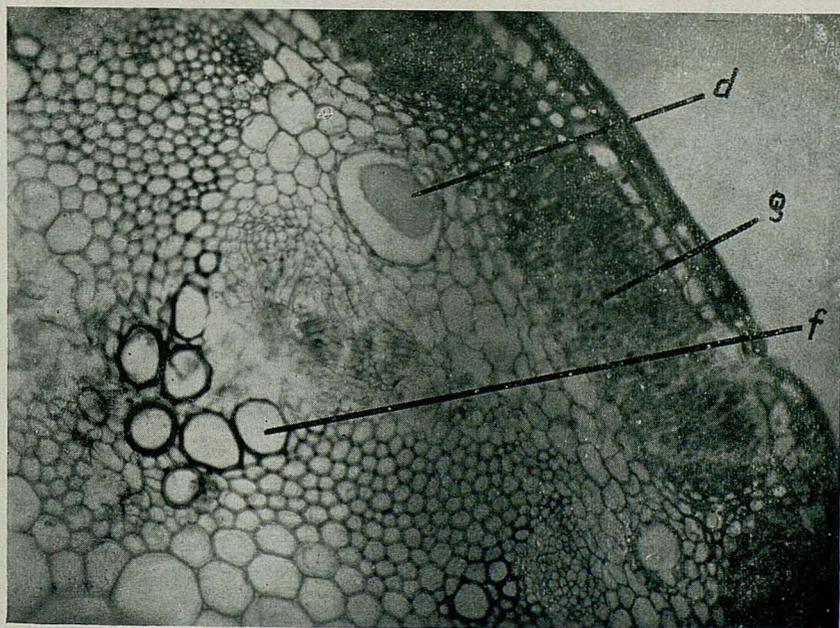
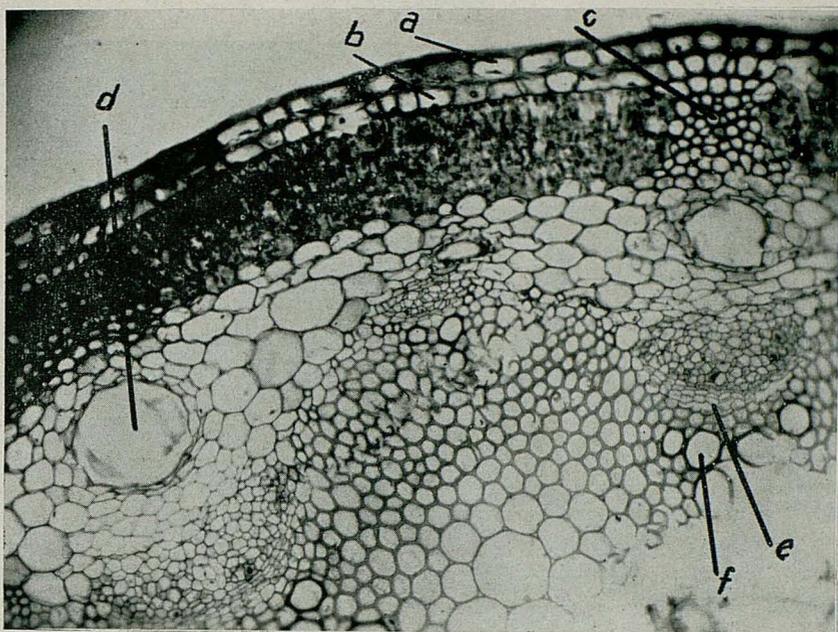
En el peridermo se distinguen las lenticelas HABERLANDT (3), con una marcada depresión [lám. II, fig. 4 a)], que facilitarán el intercambio gaseoso de esta parte subterránea del tallo.

DISCUSIÓN

En los tallos aéreos es de hacer resaltar la disposición particular de los fuertes cordones colenquimatosos interparenquímicos. Ya ESAU (2) establece que el desarrollo del colénquima está perfectamente delimitado en las Umbelíferas, con la presencia de un *procambium*. Es evidente que la disposición de estos cordones, que separan a los paquetes de parénquima clorofílico, sean los determinantes de la disposición anular del colénquima monoestratificado, situado inmediatamente por debajo de la capa epidérmica y por lo tanto se confirma lo propuesto por AMBRONN (1) y MAJUNDAR (4). Estamos por lo tanto de acuerdo con lo preconizado por HABERLANDT (3) de que el procambium comprende a todos aquellos meristemos que determinan la formación de células alargadas de los cuerpos primarios.

En trabajos realizados sobre *Oenanthe fistulosa*, se observa en lo posible alguna semejanza con el del *Foeniculum vulgare*, pues aunque el tallo aéreo presenta una serie de salientes y la sección por tal circunferencia es dentelada, se sitúa sobre estas proyecciones el conjunto colenquimatoso, que separa a los paquetes de parénquima clorofílico, al igual que se ha podido apreciar en los tallos de la *Sanicula europea* COSTANTIN (1 bis), por lo que siendo en *Foeniculum vulgare* el tallo de sección circular, se sigue manteniendo esta disposición típica.

LAMINA 1



FIGS. 1 y 2. — Corte del tallo de *Foeniculum vulgare*. a) epidermis; b) hipodermis o colénquima subepidérmico; c) haces colenquimatosos interparenquimatosos; d) conducto secretor; e) cambium; f) haces vasculares, y g) paquetes de parénquima muriforme. Aumento 200 x.

LAMINA II

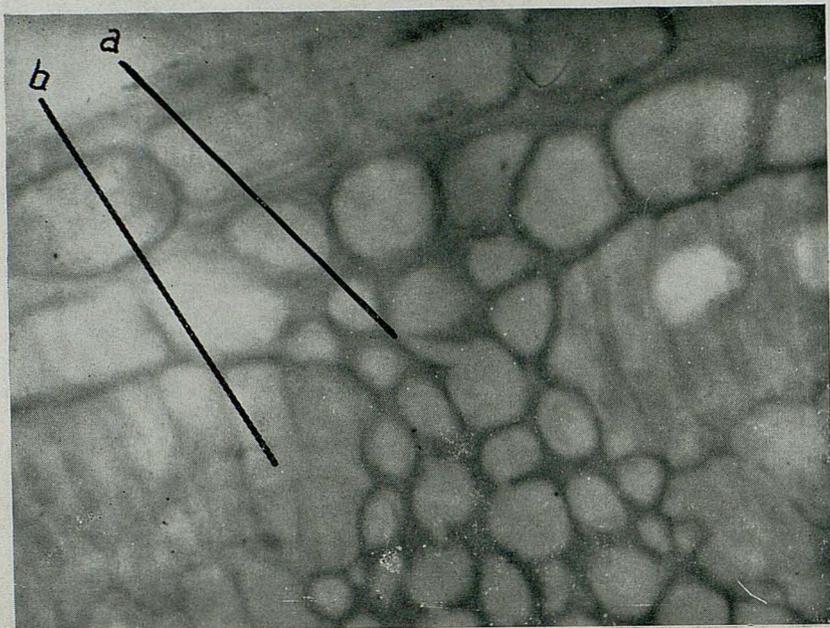


FIG. 3. — Observación a mayor aumento del haz colenquimatoso. *a*), *b*) células del parénquima muriforme. Aumento 900 x.

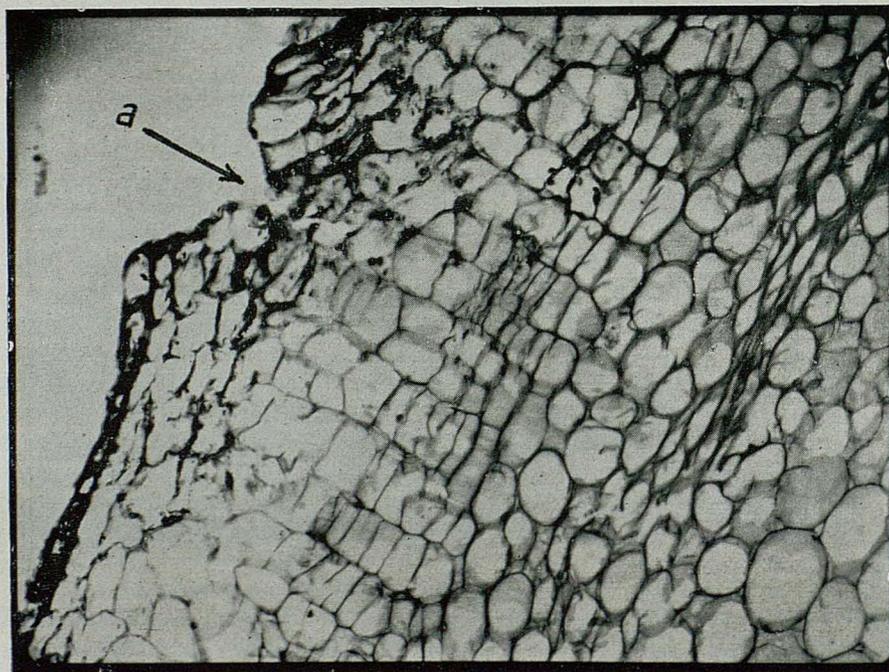


FIG. 4. — Observación de la zona periférica del tallo subterráneo, observándose en *a*) una lenticela. Aumento 200 x.

LAMINA III

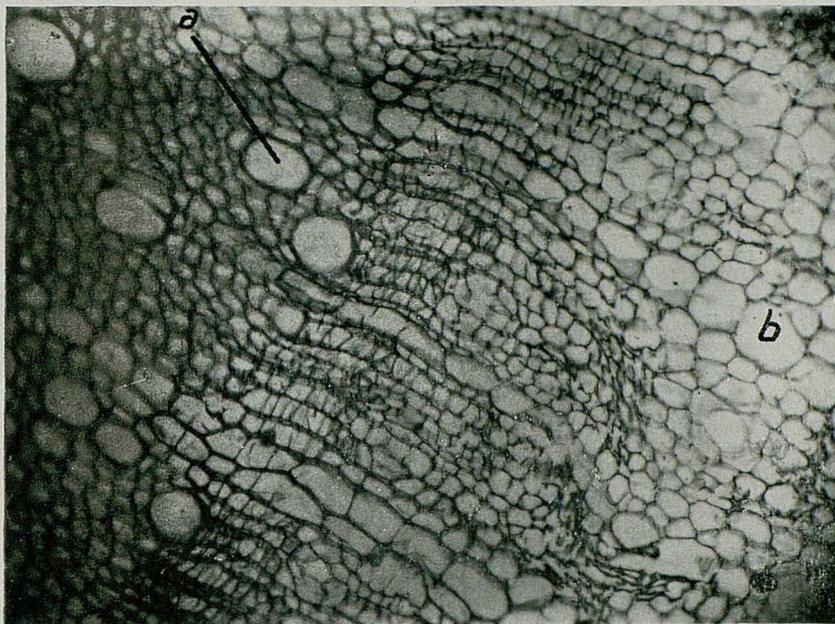


FIG. 5. — Parte central del tallo subterráneo en el que pueden observarse en *a*) el xilema secundario y en *b*) el xilema primario. Aumento 200 x.

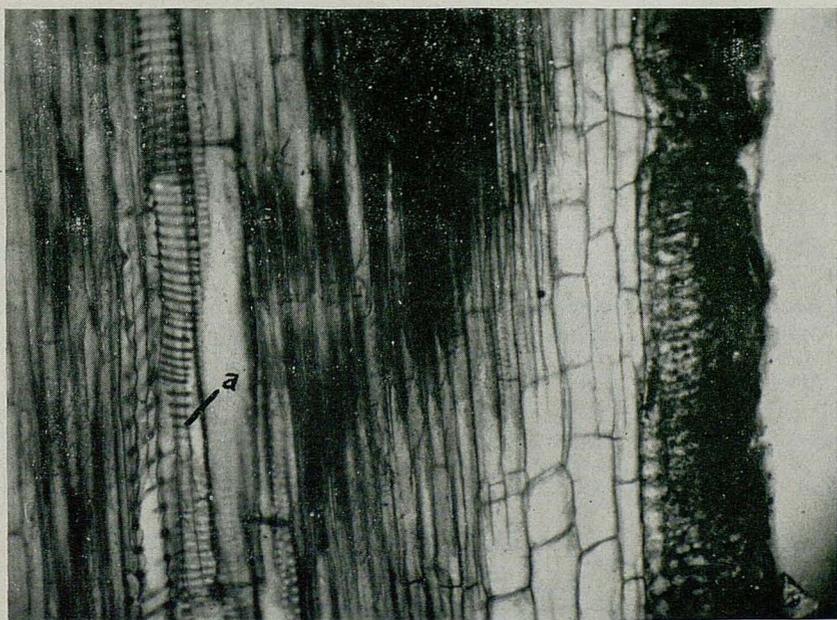


FIG. 6. — Corte longitudinal de tallo. Se aprecia en *a*) los vasos leñosos espiralados. Aumento 200 x.

Comprobamos igualmente cómo se sigue una cierta identidad entre los haces libero-leñosos de la *Oenanthe fistulosa* con los del *Foeniculum vulgare*, en el sentido de que en el tallo subterráneo, los radios medulares no se encuentran lignificados, así como en los correspondientes a la *Angelica pyrenoea* REICHARDT (5).

CONCLUSIONES

- 1.º El tallo de *Foeniculum vulgare* va provisto de un *procambium*, determinante del desarrollo de los cordones colenquimatosos interparenquímicos, del clorofílico muriforme, continuado por el anillo monoestratificado subepidérmico.
- 2.º Ausencia de este colénquima en los tallos rizomatosos.
- 3.º Preponderante desarrollo del parénquima de reserva subterráneo.
- 4.º Conductos secretores, tapizados por una capa monoestratificada de células pavimentosas de tipo glandular.

CONCLUSIONS

- 1.º The stem of the *Foeniculum vulgare* Miller is supplied with a *procambium*, with defines the development of the collenchymatous interparenchymal cords of the chlorophyllous muriform, followed on by the monostratified subepidermal ring.
- 2.º Lack of this collenchyma in the rhizomatic stems.
- 3.º Prevailing development of the spare underground parenchyma.
- 4.º Secreting ducts arranged by a monostratified layer of paving cells of the glandular type.

Facultad de Ciencias
Laboratorio de Biología
Zaragoza

BIBLIOGRAFIA

1. AMBRON, H.: *Über die Entwicklungsgeschichte und die mechanischen Eigenschaften des Collenchyms. Ein Beitrag zum Kenntnis des mechanischen Gewebesystems.* Jahrb. f. Wiss. Bot. 12, 473-541, 1881.
- 1 bis. COSTANTIN, M. J.: *Etude comparée des tiges aériennes et souterraines des Dicotylédones.* Ann. Sci. Nat. T. XVI, 5-176, 1883.
2. ESAU, K.: *Ontogenie and structure of collenchyma and of vascular tissues in celery petioles.* Hilgardia, 10, 431-476, 1936.
3. HABERLANDT, G.: *Physiological plant anatomy.* London, Macmillan and Company, 1914.
4. MAJUMDAR, G. P. and R. D. PRESTON: *The fine structure of collenchyma cells in Heracleum Sphondylium L.* Roy. Soc. London. Proc. Ser. B. 130, 201-217, 1941.
5. REICHARDT: *Ueber das centrale Gefäßbündel systeme einiger Umbelliferen.* Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss. t. XXI, pág. 138, 1856.
6. SIFTON, H. B.: *Air-space tissue in plants.* Bot. Rev. 11, 108-143, 1945.

NOTA NECROLOGICA

El día 8 de enero de 1963 falleció en Madrid, cristianamente, después de larga y penosa enfermedad, el Ingeniero de Minas y miembro correspondiente de esta Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Zaragoza, Excmo. Sr. D. José Romero Ortiz y Villacián.

Ingeniero de Minas en 1909 e Inspector General del Cuerpo Nacional a que pertenecía en 1954, ocupó importantes cargos, incluso después de ser jubilado, en febrero de 1956.

Perteneció a las plantillas del Distrito Minero de Zaragoza y formó parte de la Junta del Uranio, dentro del Instituto Minero, de la de Investigaciones Atómicas, y, por último, del Instituto de Energía Nuclear en el que siguió trabajando, después de jubilado, hasta su fallecimiento.

Fue Vicepresidente y Presidente honorario de la Sección de Sismología y Física del Interior de la Tierra adherida a la Unión Internacional de Geodesia y Geofísica, Asesor minero de la Confederación Sindical Hidrográfica del Ebro desde su fundación hasta la reorganización de dicho organismo en 1932, y publicó importantes trabajos técnicos, premiados, algunos, en los concursos públicos que motivaron su redacción, organizados por el Ministerio de Industria, Instituto de Ingenieros Civiles de España y Real Academia de Ciencias de Madrid.

Era Caballero de la Orden de Carlos III y estaba en posesión de la Gran Cruz del Mérito Civil.

Durante su residencia en Zaragoza desempeñó el cargo de Académico Secretario de esta Academia de Ciencias, cesando en él cuando fijó su residencia en Madrid:

Fue un científico notable, especializado en Geología y dentro de ésta ciencia en Petrología y Microscopía, materias en las que rayó a gran altura.

Su bondad y caballerosidad le hizo acreedor al respeto y afecto de cuantos le trataron.

Descanse en paz.