

00017

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO

DE LA

FORMA Y TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS COLOIDES

TESIS

PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
EN QUÍMICA Y FARMACIA

POR

RICARDO CALATRONI

Profesor de Enseñanza Secundaria Normal y Especial en Química
Farmacéutico

Miembro de la American Association
for the Advancement of Science

Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

TESIS
00017

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1° subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-56310

K2
56310

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO
DE LA
FORMA Y TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS COLOIDES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO

DE LA

FORMA Y TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS COLOIDES

TESIS

PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
EN QUÍMICA Y FARMACIA.

POR

RICARDO CALATRONI

Profesor de Enseñanza Secundaria Normal y Especial en Química
Farmacéutico
Miembro de la American Association
for the Advancement of Science

LA PLATA
TALLERES GRÁFICOS OLIVIERI Y DOMÍNGUEZ
Calle 47 esquina 9
1918

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Museo y Facultad de Ciencias Naturales

CONSEJO ACADÉMICO.

<i>Presidente:</i>	Doctor SAMUEL A. LAFONE QUEVEDO, M. A. (Cantab.).
<i>Consejero titular: .</i>	Doctor JUAN CARLOS DELFINO.
»	» Doctor SANTIAGO ROTH.
»	» Doctor GUILLERMO F. SCHAEFER.
»	» Doctor PEDRO T. VIGNAU.
»	» Doctor LUIS M. TORRES.
»	» Doctor MIGUEL FERNÁNDEZ.
<i>Consejero suplente:</i>	Doctor CARLOS BRUCH.
»	» Doctor ENRIQUE J. POUSSART.
<i>Secretario:</i>	Doctor CARLOS E. HEREDIA.

ACADÉMICOS HONORARIOS Y CORRESPONDIENTES NACIONALES.

Escuela de Ciencias Naturales.

ACADÉMICOS HONORARIOS.

Doctor ANGEL GALLARDO (Buenos Aires), 1907.

Doctor CARLOS SPEGAZZINI (La Plata), 1912.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES.

Doctor JUAN B. AMBROSETTI (Buenos Aires), 1907.

Doctor FRANCISCO LATZINA (Buenos Aires), 1907.

Doctor MIGUEL LILLO (Tucumán), 1907.

Ingeniero FRANCISCO SEGÚI (Buenos Aires), 1907.

Escuela de Ciencias Químicas.

ACADÉMICO HONORARIO.

Doctor JUAN J. J. KYLE (Buenos Aires), 1907.

ACADÉMICOS HONORARIOS Y CORRESPONDIENTES EXTRANJEROS.

Escuelas de Ciencias Naturales.

ACADÉMICOS HONORARIOS.

S. A. S. ALBERT I de Mónaco, 1910.

Doctor EUGEN BÜLO WARMING (Dinamarca), 1907.

Doctor ALBERTO GAUDRY (Francia), 1907 †.

Doctor ERNEST HAECKEL (Alemania), 1907.
Doctor THÉODORE JULES ERNEST HAMY (Francia), 1907 †.
Doctor ENRICO HILLYER GIGLIOLI (Italia), 1909 †.
Profesor WILLIAM H. HOLMES (Estados Unidos), 1907.
Doctor OTTO NORDENSKJÖLD (Suecia), 1907.
Doctor SANTIAGO RAMÓN Y CAJAL (España), 1907.
Doctor JOHANNES RANKE (Alemania), 1910.
Profesor EDUARD SUESS (Austria-Hungría), 1907.
Profesor FREDERIC WARD PUTNAM (Estados Unidos), 1909.
Doctor WILLIAM JACOB HOLLAND (Estados Unidos), 1912.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES.

Doctor HENRY FAIRFIELD OSBORN (Estados Unidos), 1907.
Doctor HERMANN VON IHERING (Brasil), 1907.
Doctor JOSHIKIYO KOGANEI (Japón), 1907.
Doctor ALBERT AUGUSTE DE LAPPARENT (Francia), 1907 †.
Doctor ABRAHAM LISSAUER (Alemania), 1907 †.
Doctor RICHARD LYDEKKER (Inglaterra), 1917.
Doctor RUDOLF MARTIN (Suiza), 1910.
Doctor STANILAS MEUNIER (Francia), 1910.
Doctor GIUSEPPE SERGI (Italia), 1907.
Doctor GUSTAV STEINMANN (Alemania), 1907.
Doctor PAUL VIDAL DE LA BLACHE (Francia), 1907.
Profesor J. WARDLAW REDWAY (Estados Unidos), 1907.
Doctor RICARDO J. HUNT (Inglaterra), 1914.

Escuela de Ciencias Químicas.

ACADÉMICO HONORARIO.

Profesor WILHELM OSTWALD (Alemania), 1907.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES.

Profesor ARMAND GAUTIER (Francia), 1907.
Profesor JOSÉ RODRÍGUEZ CARRACIDO (España), 1908.
Profesor HAWEY W. WILEY (Estados Unidos), 1909.

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

PERSONAL DIRECTIVO Y CIENTÍFICO.

Director: Doctor SAMUEL A. LAFONE QUEVEDO, M. A. (Cantab.).

Vicedirector: Doctor ENRIQUE HERRERO DUCLOUX.

Secretario, bibliotecario y director de publicaciones: Dr. CARLOS E. HEREDIA.

Prosecretario: Señor MÁXIMINO DE BARRIO.

Escuelas de Ciencias Naturales.

Jefe de sección y profesor de Geología y Paleontología, doctor SANTIAGO ROTH.

Jefe de sección y profesor de Botánica, señor AUGUSTO C. SCALA.

Jefe de sección y profesor de Zoología, doctor CARLOS BRUCH.

Profesor de Anatomía Comparada, doctor MIGUEL FERNÁNDEZ.

Profesor suplente de Zoología, señor HORACIO ARDITI.

Profesor de Lingüística, doctor SAMUEL A. LAFONE QUEVEDO.

Jefe de sección y profesor de Antropología, doctor ROBERTO LEHMANN-NITSCHKE.

Jefe de sección y profesor de Etnografía, doctor LUIS MARÍA TORRES.

Profesor adjunto de Arqueología, doctor SALVADOR DEBENEDETTI.

Profesor de Geografía Física, doctor PABLO MERIAN.

Jefe de sección y profesor de Geología, ingeniero MOISÉS KANTOR.

Profesor adjunto de Paleontología, doctor EDUARDO CARETTE.

Escuela de Ciencias Químicas.

Director y profesor de Química analítica, Dr. ENRIQUE HERRERO DUCLOUX.

Profesor de Química orgánica, doctor FEDERICO LANDOLPH.

Profesor de Química general, doctor ENRIQUE J. POUSSART.

Profesor de Farmacología, señor LEOPOLDO HERRERO DUCLOUX.

Profesor de Química orgánica farmacéutica, señor EDELMIRO CALVO.

Profesor de Química analítica cualitativa general, Ing. ALEJANDRO BOTTO.

Profesor de Terapéutica, doctor ALEJANDRO OYUELA.

Profesor de Higiene, doctor JUAN C. DELFINO.

Profesor suplente de Higiene, doctor MANUEL V. CARBONELL.

Profesor de Química analítica especial, doctor GUILLERMO F. SCHAEFER.

Profesor de Análisis mineral, doctor PEDRO T. VIGNAU.

— VIII —

Profesor de Farmacia práctica, doctor ALEJANDRO COGLIATI.
Profesor adjunto de Medicamentos sintéticos, doctor CARLOS E. HEREDIA.
Profesor suplente de Química general, doctor P. ABEL SÁNCHEZ DÍAZ.
Profesor adjunto de Química especial, (Ingen.) doctor ATILIO A. BADO.
Profesor suplente de Química orgánica, doctor SEGUNDO J. TIEGHI.
Profesor auxiliar de Farmacia práctica, señor JUAN E. MACHADO.
Profesor suplente de Complementos de Química, doctor MARTINIANO LEGUIZAMÓN PONDAL.

Escuela anexa de Dibujo.

Profesor de Dibujo geométrico y de perspectiva, señor E. COUTARET.
Profesor de Dibujo natural, señor JOSÉ FONROUGE.
Profesor de Dibujo cartográfico y de relieve, señor A. BOUCHONVILLE.
Profesor de Dibujo de arte y pintura, señor ANTONIO ALICE.
Profesor de Caligrafía, señor R. BERGHMANS.
Profesor de Anatomía artística, doctor ROBERTO LEHMANN-NITSCHÉ.
Profesor auxiliar de Acuarela y Modelado, señor JUAN D. JÖRGENSEN.
Profesor auxiliar de Cartografía, señor JOSÉ M. REY.
Profesor auxiliar de Fotografía, doctor CARLOS BRUCH.
Profesor suplente de Dibujo de arte y pintura, señor ANTONIO PAGNEUX.

Materias de correlación.

Profesor de Química-Física, doctor RICARDO GANS.
Profesor de Complementos de Física, ingeniero TEBALDO J. RICALDONI.
Profesor de Complementos de Matemáticas, ingeniero VIRGLIO RAFFINETTI.
Profesor de Análisis Matemático, ingeniero FÉLIX AGUILAR.
Profesor de Dibujo lineal, señor E. COUTARET.
Profesor de Microbiología, doctor FEDERICO SÍVORI.
Profesor de Higiene, doctor JUAN C. DELFINO.

DOCTORADO EN QUÍMICA Y FARMACIA.

PLAN DE ESTUDIOS.

Primer año:

Mineralogía y Geología. Complementos de Matemáticas. Química Inorgánica.
Complementos de Física. Trabajos de Laboratorio. (primer curso).

Segundo año:

Química Orgánica (primer curso). Química Analítica Cualitativa. Farmacología. Botánica (primer curso). Trabajos de Laboratorio (segundo curso).

Tercer año:

Química Analítica Cuantitativa General. Farmacia Práctica. Química Orgánica (segundo curso). Botánica (segundo curso). Física Experimental (primer curso). Trabajos de Laboratorio (tercer curso).

Cuarto año:

Química Analítica Cuantitativa Especial. Física Experimental (segundo curso). Zoología. Química Biológica. Trabajos de Laboratorio (cuarto curso).

Quinto año:

Química Analítica Especial (análisis clínicos, toxicológicos y químico legales). Higiene. Microbiología. Terapéutica. Historia de la Química y de la Farmacia.

Prueba final: Examen general oral. Tesis.

PADRINO DE TESIS

DR. RICARDO GANS

A

SANTINO RIMOLDI

A CUYA BONHOMÍA Y DESINTERÉS
DEBO LA INICIACIÓN
DE MIS ESTUDIOS

Señores Académicos:

Señores Profesores:

Cumpliendo con la disposición reglamentaria, someto a vuestra elevada consideración el presente trabajo.

Su valor es escaso, no así, el cariño que le inspira a quien lo ha gestado laboriosamente.

Sed indulgentes con él. Es el primogénito de un alumno que se retira de las aulas con el propósito de hermanarlo con otros mejores y más perfectos. Al recorrer sus páginas, juzgadlo bondadosamente.

Permitidme que en este momento, recuerde a todos los que han contribuido a la formación de mi espíritu; ellos viven en él, nimbados del más puro afecto.

Quiero citar particularmente, y como acto de justicia, al Dr. Miguel Fernández, Profesor erudito y consagrado, que a través de sus fecundas enseñanzas ha despertado en mi espíritu el amor a la naturaleza, y al Profesor Leopoldo Herrera, maestro de verdad, sabio y bueno, que en su apostolado por la

enseñanza infundé entusiasmo y orienta a la juventud por el noble camino del magisterio.

Finalmente, me es especialmente grato, dejar constancia de mi agradecimiento, por los sabios consejos e indicaciones recibidos del Dr. Gans, quien me ha dirigido en la realización del presente trabajo, y me honra altamente acompañándome en la prueba final.

CONTENIDO

PRIMERA PARTE

CAPÍTULO I.

Consideraciones preliminares.

CAPÍTULO II.

El problema propuesto. Sus antecedentes.

CAPÍTULO III.

Los fundamentos del método empleado.

CAPÍTULO IV

El aparato empleado.

CAPÍTULO V

La preparación del Platino coloidal.

CAPÍTULO VI.

La preparación de ultrafiltros.

CAPÍTULO VII.

Las determinaciones.

CAPÍTULO VIII.

Conclusiones.

CAPÍTULO I.

CONSIDERACIONES PRELIMINARES

Coloides y Cristaloides. — La teoría de las soluciones diluídas de Van't Hoff basada en la hipótesis de que el mecanismo que produce la tensión en los gases y la presión osmótica en los líquidos es el mismo (1), ha modificado y hecho más estricto el significado de la palabra «solución».

(1) Según la teoría cinética, la tensión de los gases es debida a los choques de las moléculas gaseosas contra las paredes del recipiente que las contiene, e igualmente, en las soluciones, la presión osmótica sería ocasionada por el choque de las moléculas del cuerpo disuelto contra las paredes semipermeables, no teniendo las moléculas del disolvente influencia alguna sobre ella puesto que pueden pasar libremente a través de las paredes semipermeables.

El concepto cinético de la presión osmótica hace extensiva a las soluciones diluídas la ley de Boyle y Mariotte, la cual puede también ser enunciada de esta manera: «la presión es proporcional al número de moléculas contenidas en la unidad de volumen». En el caso de las soluciones, la concentración corresponde al número de moléculas en la unidad de volumen de los gases y por lo tanto, la presión osmótica es proporcional a la concentración de la solución.

La ley de Gay-Lussac-Dalton-Boyle y Mariotte relativa a la presión en los gases proporcional a la temperatura absoluta, cuando el volumen es constante ($p v = R T$) es válida a la vez para la presión osmótica.

Además Van't Hoff para completar la analogía entre el estado de solución y de gas ha hecho extensiva la ley de Avogadro a las soluciones diluídas enun-

A pesar de ello, las definiciones siguen siendo contradictorias, y los autores están lejos de llegar a un acuerdo definitivo.

Fehling (2), define las soluciones como «la distribución igual de un cuerpo en un líquido siendo la masa resultante homogénea en todas sus partes y suficientemente fluída para formar gotas».

También primitivamente se consideraban soluciones formadas por cristaloides y por coloides. Así Graham habla de soluciones de albúmina, cola, goma, óxido de hierro, azul de Prusia, etc.; y a causa de su aspecto uniforme Berzelius considera la púrpura de Cassius como una solución (3). Ostwald y Nernst también definen la solución como una mezcla física, como una fase homogénea.

La homogeneidad se considera pues, como característica fundamental de las soluciones. Los brillantes resultados de la aplicación general de las leyes de los gases de Van't Hoff, hizo que los físico-químicos tendieran a considerar estas leyes como atributos tipificadores de las soluciones, aunque como se ha enunciado, ellas son aplicables solamente en el caso de verdaderas soluciones, aquellas de naturaleza cristaloides.

Las propiedades que caracterizan a éstas son:

- la presión osmótica.
- la difusibilidad.

Enunciando en 1886 la siguiente ley: «las soluciones isotónicas contienen en el mismo volumen y a la misma temperatura igual número de moléculas del cuerpo disuelto, y este número es igual a aquél contenido en el mismo volumen de un gas ideal a la misma temperatura y a una presión igual a la presión osmótica de la solución» F. GARELLI, *Enc. Chim. I. Guareschi*, T. I, pág. 167.

(2) *Handwörterbuch der Chemie*.

(3) *Colloids and the ultramicroscope*, R. ZSIGMONDY y J. ALEXANDER, pag. 1, 1914.

- la capacidad de lo disuelto (en el caso de sólidos) de cristalizar en soluciones sobresaturadas.
- la conductibilidad eléctrica (en el caso de electrolitos).
- la estabilidad.
- la dialisabilidad.
- los Coloides difunden lentamente, no atraviesan las membranas dialisantes, su presión osmótica es sumamente débil, tienen poca conductibilidad eléctrica, se coagulan fácilmente por diversas causas (electrolitos, calor, etc.) y semomodifican particularmente con el tiempo.

Sin embargo, las definiciones consideran a las soluciones desde el punto de vista de la homogeneidad. La cuestión reside pues, en la determinación de la « homogeneidad » o « heterogeneidad ».

Baknis Roozeboom en su obra *Equilibrio heterogéneo* » establece: « que es homogéneo un sistema cuyas partes mecánicamente separables presentan la misma constitución química y las mismas propiedades físicas y químicas. Gases y líquidos que han sido bien mezclados poseen esta homogeneidad de constitución gracias a la pequeñez de sus moléculas y a lo grosero de nuestros medios de observación ».

Somos aún incapaces de observar directamente partículas del tamaño de una molécula cristalóide. Sin embargo, por el método Faraday-Tyndall, de rayos de luz convergentes, se puede demostrar de una manera indirecta y con la ayuda de un prisma de Nicol, la existencia de superficies limítrofes muy pequeñas y por consiguiente de partículas de tamaño excepcionalmente reducido.

Este método ha sido ampliado por el de Zsigmondy y Siedentopf para hacer visibles partículas ultramiscoscópicas. Por este método se puede determinar rápidamente si la inhomogeneidad reconocida por el método de Tyndall es debida a la presencia de partículas grandes o pequeñas. Así se pudo comprobar, que la inhomogeneidad óptica que se manifiesta como una niebla bien visible cuando las partículas son de cerca de 100 μ . μ . de tamaño, disminuye más y más a medida que estas son más pequeñas; los líquidos que contienen partículas de 20 μ . μ . o menos aparecen claros a la luz ordinaria del día. La inhomogeneidad óptica reconocible por el método de Tyndall es aun visible con partículas que se acercan al tamaño que la teoría cinética de los gases adjudica a las moléculas de los cristaloides, pero desaparece en mayor subdivisión.

Van Calcar y Lobry de Bruyn (4), han conseguido realizar modificaciones profundas en la concentración de soluciones [de IK , $CN K$, etc., bajo la acción de la fuerza centrífuga, y en el caso de $(SO_4) Mg$ han conseguido separar de una solución saturada $\frac{3}{4}$ de la sal cristalizada en la periferia del vaso rotatorio.

Las soluciones de cristaloides son pues, en cierto sentido, relativamente homogéneas.

Finalmente Lord Rayleigh (5) establece que parte de la luz azul polarizada del cielo debe ser atribuida a la difracción de la luz del sol por las par-

(4) LOBRY DE BRUYN ET VAN CALCAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, Vol. XXIII, páginas 218-223. 1904.

(5) *Philos. Mag.*, Vol. XLVII, páginas 375-384. 1899.

tículas de la atmósfera. Hay medios pues, que son enteramente homogéneos en pequeño volumen y ópticamente claros, y que sin embargo, pueden poseer una inhomogeneidad tan pequeña, que sólo pueda ser observada en una profundidad comparable con la altura de la atmósfera.

Se deduce de aquí, que la homogeneidad de un medio está en relación con la acuidad y perfeccionamiento de los medios de observación y que en este caso, no sólo deben excluirse de la lista de soluciones a los coloides, sino a numerosos cristaloides.

Creemos con Zsigmondy que puede obviarse este inconveniente empleando la palabra «solución» según el concepto químico, comprendiendo subdivisiones que aparecen claras a la luz ordinaria del día y que no pueden ser separadas en sus constituyentes, por los medios mecánicos ordinarios de separación (filtración y decantación).

Ahora bien, desde el punto de vista de la ley de las fases, las soluciones coloidales pertenecen al grupo de los sistemas designados como «polifásicos» o «heterogéneos». Esta heterogeneidad, es tan solo física; consideradas químicamente pertenecen a un sistema homogéneo.

Generalmente el número de fases de un sistema heterogéneo puede ser determinado macroscópicamente (sistema macroheterogéneo).

Las soluciones coloidales pertenecen a un sistema microheterogéneo (6), diferenciándose fundamentalmente del anterior por la magnitud de la «su-

(6) G. BREDIG, *Zeitschr. f. Elektrochem.*, 12, página 589. 1906.

perficie absoluta» de contacto entre las diversas fases, y especialmente por ser extraordinariamente grande la magnitud de la «superficie específica» (7).

En otras palabras, existe una gran concentración de superficie en la unidad de volumen.

Las soluciones coloidales coaguladas, han perdido su homogeneidad espacial, pasando a ser un sistema de heterogeneidad física y química.

Las soluciones coloidales ocupan un lugar intermedio entre las verdaderas soluciones (sistema homogéneo físico y químico) y los sistemas heterogéneos desde ambos puntos de vista.

Graham denomina «Sols» a los coloides de homogeneidad espacial y «Gels» a los que carecen de esta característica.

Los sistemas heterogéneos con las dos peculiaridades anotadas son designadas por Ostwald (8), como «sistemas heterogéneos dispersos» o simplemente «dispersoides», lo que equivale a la designación citada, de Bredig. Por tanto, el estado coloidal puede considerarse como un caso especial del estado dispersoide.

Las partículas coloides son designadas como la «fase dispersa» y el medio en que se encuentran como «medio de dispersión». A las primeras se les suele denominar también «micelas», «granulos coloidales», y «fase interna» y al segundo «medio exterior» o «fase externa».

El cuadro adjunto (Tabla 1) indica el aumento

(7) La «superficie específica» representa la relación entre la superficie absoluta y el volumen de la fase dispersa. $SE = \frac{S}{V}$

(8) Wo. OSTWALD, *Koll. Zeitschr.*, 1, página 291. 1907.

de la superficie de un cubo, correlativo al aumento decimal progresivo de la subdivisión (9).

LONGITUD DE LA ARISTA		NÚMERO DE CUBOS	SUPERFICIE TOTAL	SUPERFICIE ESPECÍFICA
1 cm.		1	6 cm ²	6
1 mm.	1×10^1 cm.	10^3	60 cm ²	$6,10^1$
0,1 mm.	1×10^2 cm.	10^6	600 cm ²	$6,10^2$
0,01 mm.	1×10^3 cm.	10^9	6000 cm ²	$6,10^3$
1 μ	1×10^4 cm.	10^{12}	6 m ²	$6,10^4$
0,1 μ	1×10^5 cm.	10^{15}	60 m ²	$6,10^5$
0,01 μ	1×10^6 cm.	10^{18}	600 m ²	$6,10^6$
1 $\mu\mu$	1×10^7 cm.	10^{21}	6000 m ²	$6,10^7$
0,1 $\mu\mu$	1×10^8 cm.	10^{24}	6 hect.	$6,10^8$
0,01 $\mu\mu$	1×10^9 cm.	10^{27}	60 hect.	$6,10^9$
0,001 $\mu\mu$	1×10^{10} cm.	10^{30}	6 km ²	$6,10^{10}$

Tabla 1.

R. Zsigmondy (10), clasifica los dispersoides desde el punto de vista de la subdivisión. Establece así, que el campo de la química coloidal ocupa un lugar intermedio entre los dispersoides conocidos.

Las partículas de 0,1 μ de diámetro, es decir con una superficie específica de $6,10^5$ representan el lí-

(9) WO. OSTWALD AND M. H. FISCHER, *Colloid-Chemistry*, página 27.

(10) R. ZSIGMONDY, *Zur Erkenntnis der Kolloide*, 22 Jena. 1905.

límite menor de dispersión, siendo a la vez, el límite de visibilidad microscópica.

El campo de la química coloidal comienza pues, con las partículas de este tamaño y se extiende hasta aquellas de $1 \mu \mu$ de diámetro, con una superficie específica de $6,10^7$. El valor de $1 \mu \mu$ es in-

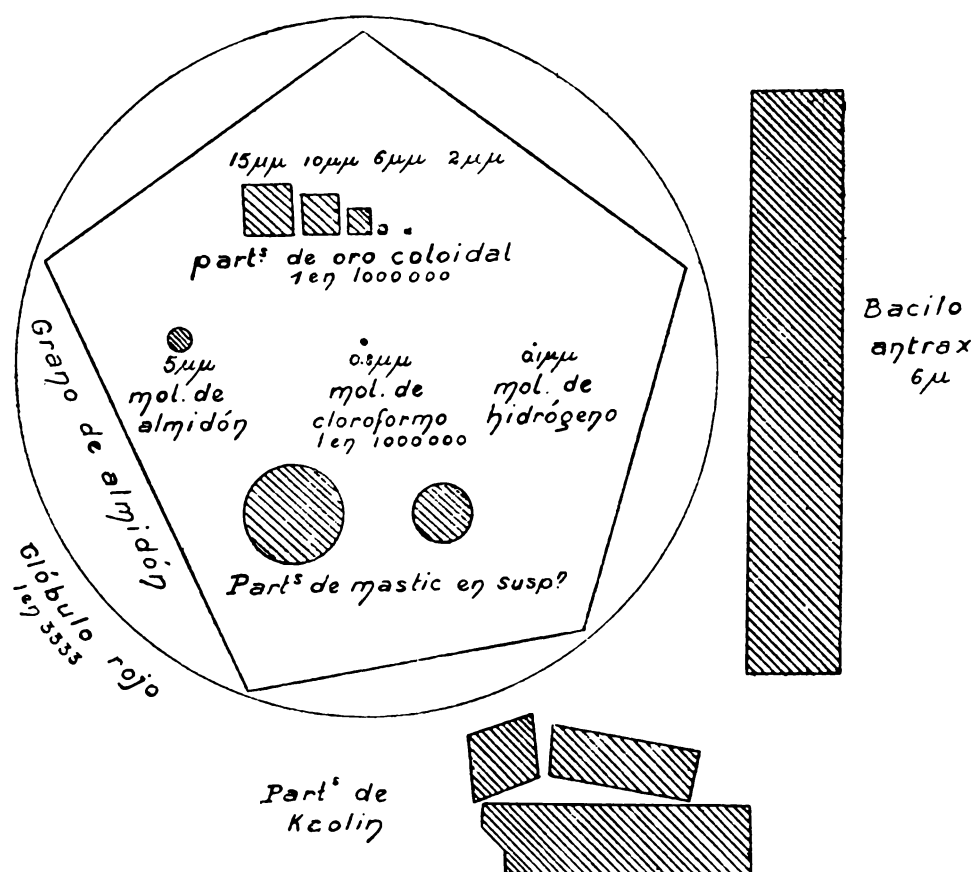


Figura 1.

ferior al diámetro de las partículas observables por ultramicroscopia ($6 \mu \mu$).

Según esta clasificación los coloides representan dispersiones de una magnitud que oscila entre $6,10^5$ y $6,10^7$.

Zsigmondy establece la designación de «micro-nes» o «partículas microscópicas» para aquellas visibles con el microscopio, tales como el glóbulo rojo, las partículas de kaolin y de mastic, (fig. 1)

« submicrones o partículas ultramicroscópicas » para aquellas observables con el ultramicroscopio, (partícula de oro mayor) y « amicrones » o « partículas amicroscópicas » para aquellos invisibles por estos medios (partículas de oro muy pequeñas y molécula de almidón (11)).

En la figura 1 se representa aproximadamente, el tamaño relativo de las partículas de algunos dispersoides.

Agregaré para mayor ilustración el diámetro calculado de algunas moléculas:

Hidrógeno 0,067 a 0.15 μ . μ .

Vapor de agua 0,113 μ . μ .

Anhidrido carbónico 0,28 μ . μ .

Los cristaloides de Graham son designados por R. Zsigmondy como « dispersoides moleculares » y cuando en un sistema dispersoide existen partículas de diferente tamaño lo denomina « sistema polidisersoide ».

Finalmente, existen sistemas intermedios que establecen el paso continuo de un grado menor a un grado mayor de dispersión; los dispersoides moleculares en soluciones sobresaturadas presentan caracteres propios de los sistemas dispersoides heterogéneos, tales como el fenómeno de Tyndall característico de las soluciones coloidales.

(11) WO. OSTWALD AND M. H. FISCHER, *loc. cit.*, página 27.

CAPITULO II.

EL PROBLEMA PROPUESTO.

SUS ANTECEDENTES

Ha sido el objeto de este trabajo, la determinación de la forma de las partículas coloides de tamaño sub y amicroscópico.

Siendo las partículas amicroscópicas invisibles con el ultramicroscopio, y las submicroscópicas, aunque visibles de forma indefinible, hemos tenido que recurrir a un método indirecto para su estudio y determinación.

E. Hagens y H. Rubens (12) determinaron el poder de reflexión y absorción de espejos metálicos de *Pg.*, *Au.* y *Pt.*, en láminas de variado espesor; esto permitióle a Mié (13) estudiar y formular su teoría de los medios turbios. Basándose en la teoría electromagnética de la luz (14) estudió la ra-

(12) E. HAGENS u. H. RUBENS, *Annalen der Physik* (4) 8, pág. 1 y 432. 1903.

(13) G. MIÉ, *Annalen der Physik* (4) 25, página 377. 1908.

(14) La teoría electromagnética de la luz, se funda en las analogías existentes entre las leyes que rigen la propagación de las radiaciones visibles e invi-

diación lateral o radiación Rayleighiana (15) y la absorción en soluciones coloidales de oro, cuyas partículas consideró hipotéticamente como esferas y cuyas constantes ópticas (índice de refracción y de absorción) son los mismos de un espejo macroscópico de la misma sustancia.

Estableció, que en general, la coloración de las soluciones de oro metálico, depende del poder reflectante y absorbente y del tamaño de las partículas.

sibles del espectro y las que rigen la propagación de las radiaciones electromagnéticas.

Todas ellas se propagan por ondas, se reflejan, refractan y difractan, cuando se encuentran en medios que provocan estos fenómenos, además, son de naturaleza vectorial, estando el vector que las representa orientado transversalmente respecto a la dirección de propagación; finalmente, y esto es de marcada importancia, la velocidad de propagación de las ondas electromagnéticas en el éter y aproximadamente en el aire, es el valor C , que representa la relación entre la unidad electromagnética y la unidad electrostática de corriente, o sea 3.10^{10} c. s. lo que coincide exactamente con el valor de la velocidad de propagación de la luz en estos medios.

Como C representa la velocidad de propagación en el vacío, si la luz se propagase en un medio de constante dieléctrica D , con la misma velocidad V de las ondas electromagnéticas, $\frac{C}{V}$ representaría la relación entre la velocidad de propagación de la luz en el vacío y en el medio elegido; pero esta relación expresa como se vé, el índice de refracción absoluta N de este medio, teniéndose así: $\frac{C}{V} = N = \sqrt{D}$

lo que constituye la fórmula de Maxwell.

Esto se ha verificado experimentalmente en diversos cuerpos, midiéndose en cada caso, el índice de refracción y la constante dieléctrica.

E. Hagens y H. Rubens, contribuyeron a la confirmación de la teoría Maxwelliana, con el descubrimiento de la relación entre las constantes ópticas y eléctricas relativas al poder de reflexión y de absorción en el ultrarojo y la conductibilidad eléctrica de los metales. (Ver *Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft*, páginas 113 y 145 (5). 1903).

De estas analogías, se ha ido afirmando cada vez más la hipótesis de la naturaleza electromagnética de la luz, según la cual «las radiaciones visibles e invisibles del espectro, no son otra cosa que radiaciones electromagnéticas de pequeña longitud de onda»; «considerándose los diversos puntos de una fuente luminosa como tantos pequeños osciladores eléctricos». (Véase A. BATTELLI Y P. CARDANI. *Trat. di Fisica Exp.*, Vol. 11, página 663. 1913).

(15) Fenómeno de Tyndall.

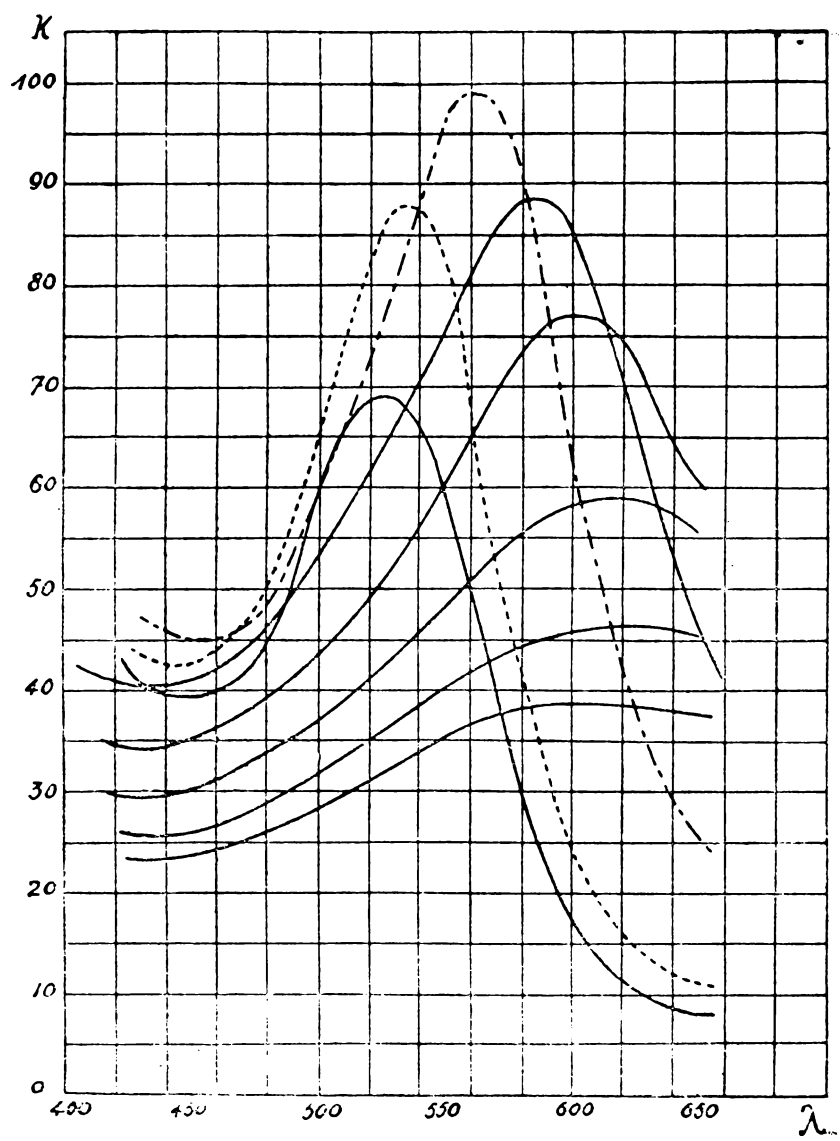


Figura 2.

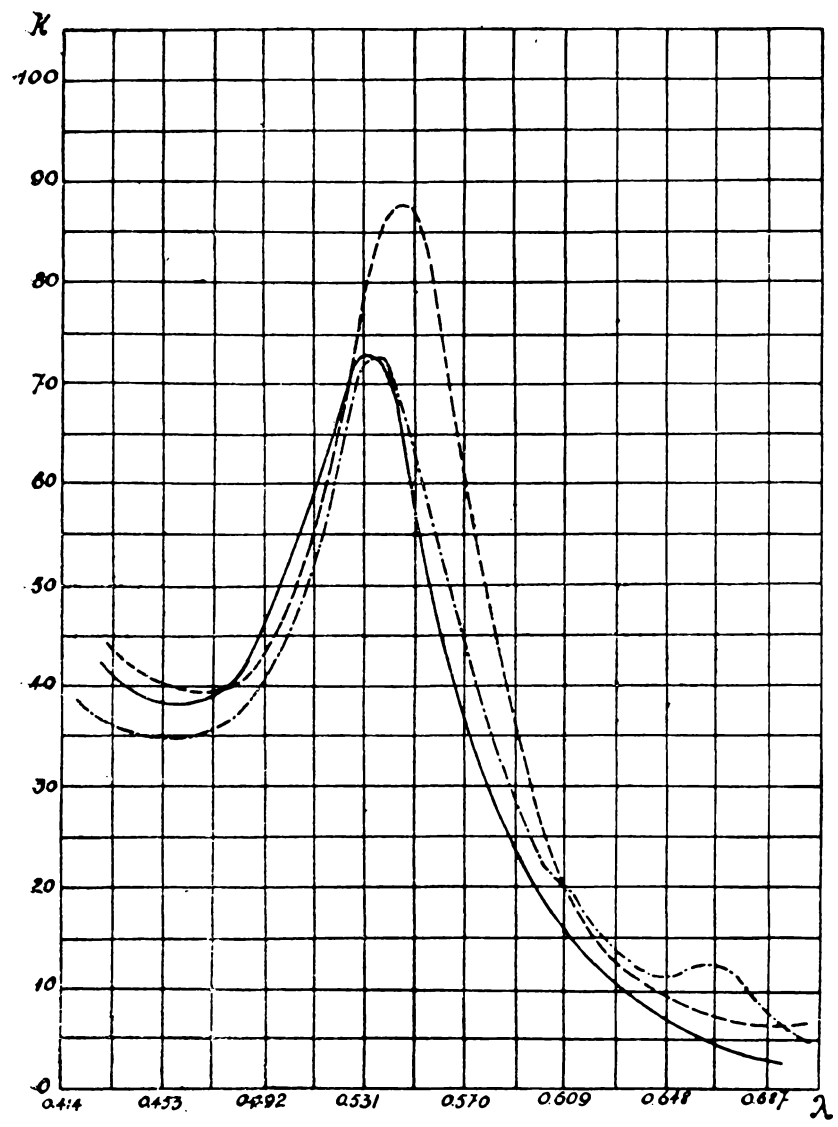


Figura 3.

En soluciones de oro color rubí (partículas pequeñas) la reflexión difusa es inferior a la absorción, cuyo máximo se encuentra en el verde, mientras que las soluciones de reflexión marcadamente difusa, son de color azul transparente, (partículas grandes) reflejando la luz rojo-amarilla.

Las curvas adjuntas (fig. 2) dan el valor de la absorción (pérdida de energía óptica por $\frac{0}{100}$, pasando la luz por 1 mm de una solución de concentración 10^6 , vale decir, de 1 mm³ de oro en 1000 cm³ de agua).

λ = longitud de onda en μ μ .

K = absorción.

Los números que acompañan las curvas = diámetro de las esferas en μ μ .

Más tarde, esta teoría fue, comprobada experimentalmente por W. Steubing (16), empleando en para ello el Fotómetro espectral de König-Martens, que también hemos empleado en nuestro trabajo, (véase más adelante su descripción), con el cual pudo determinar cuantitativamente el valor de K en las diferentes longitudes de onda del espectro (fig. 3).

También la Sta. Robitschek (17) centrifugando soluciones complejas de oro coloidal, consiguió separar las partículas grandes de color azul, de las pequeñas de color rojo, determinando las correspondientes curvas de absorción y confirmando a su vez la teoría de Mie.

(16) W. STEUBING, *Annalen der Physik* (4), 26, página 329, 1908.

(17) Véase A. LAMPA, *Berichte der Kaiserl. Akad. d. Wissenschaften in Wien*, 119. 11. Noviembre 1910.

Nº	$\frac{B}{A}$	
1	1,00	Esfera
2	0,62	
3	0,38	
4	0,29	
5	0,22	
6	0,10	
7	0,00	Disco

Tabla II.

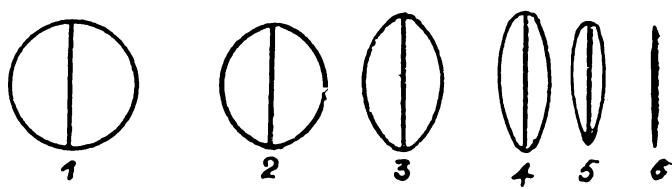


Figura 4.

Nº	$\frac{B}{A}$	
8	1,00	Esfera
9	0,77	
10	0,57	
11	0,48	
12	0,40	
13	0,23	
14	0,00	Barra

Tabla III.

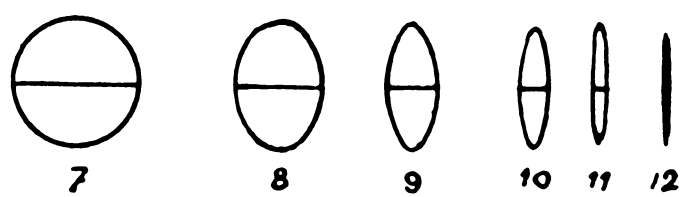


Figura 5.

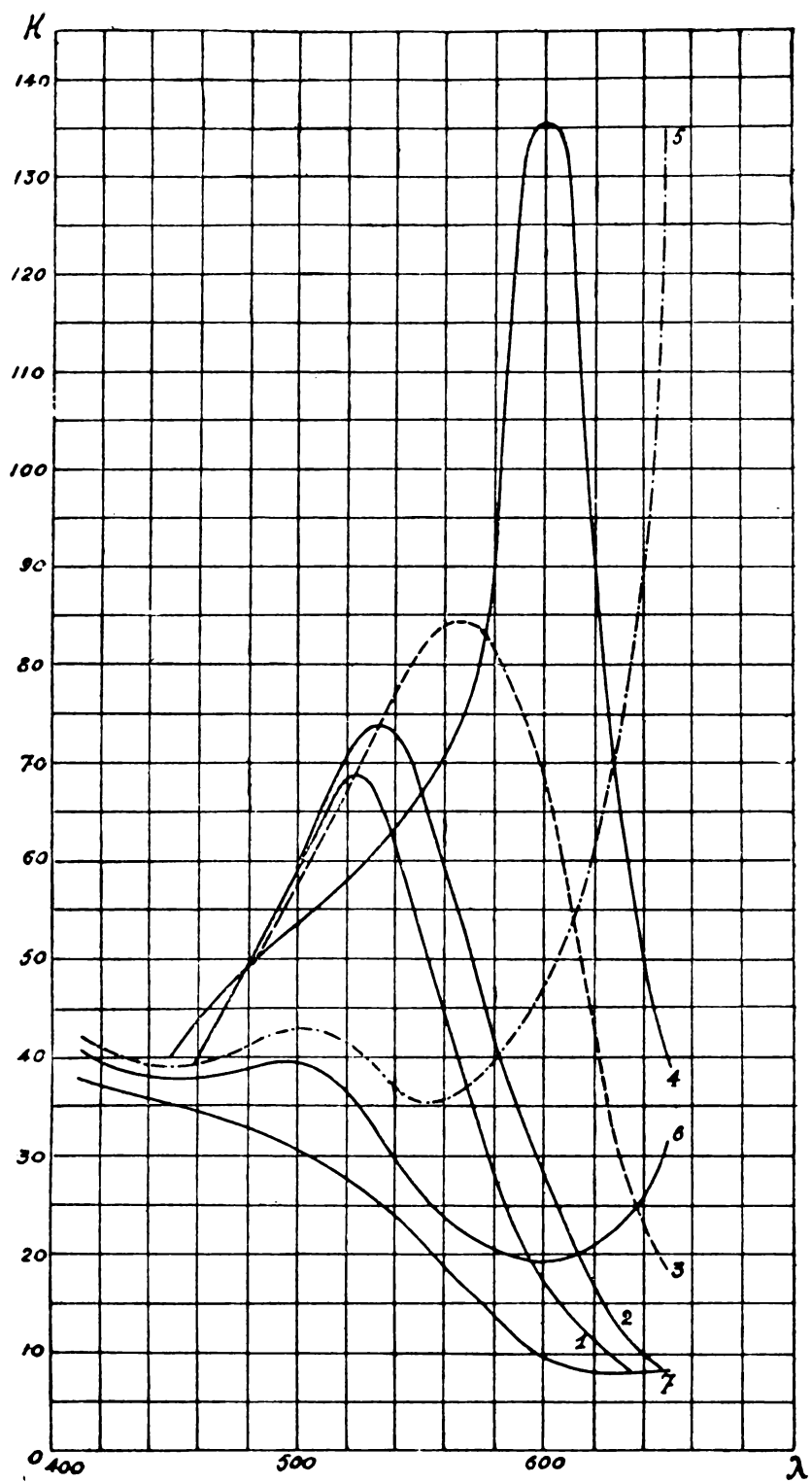


Figura 6.

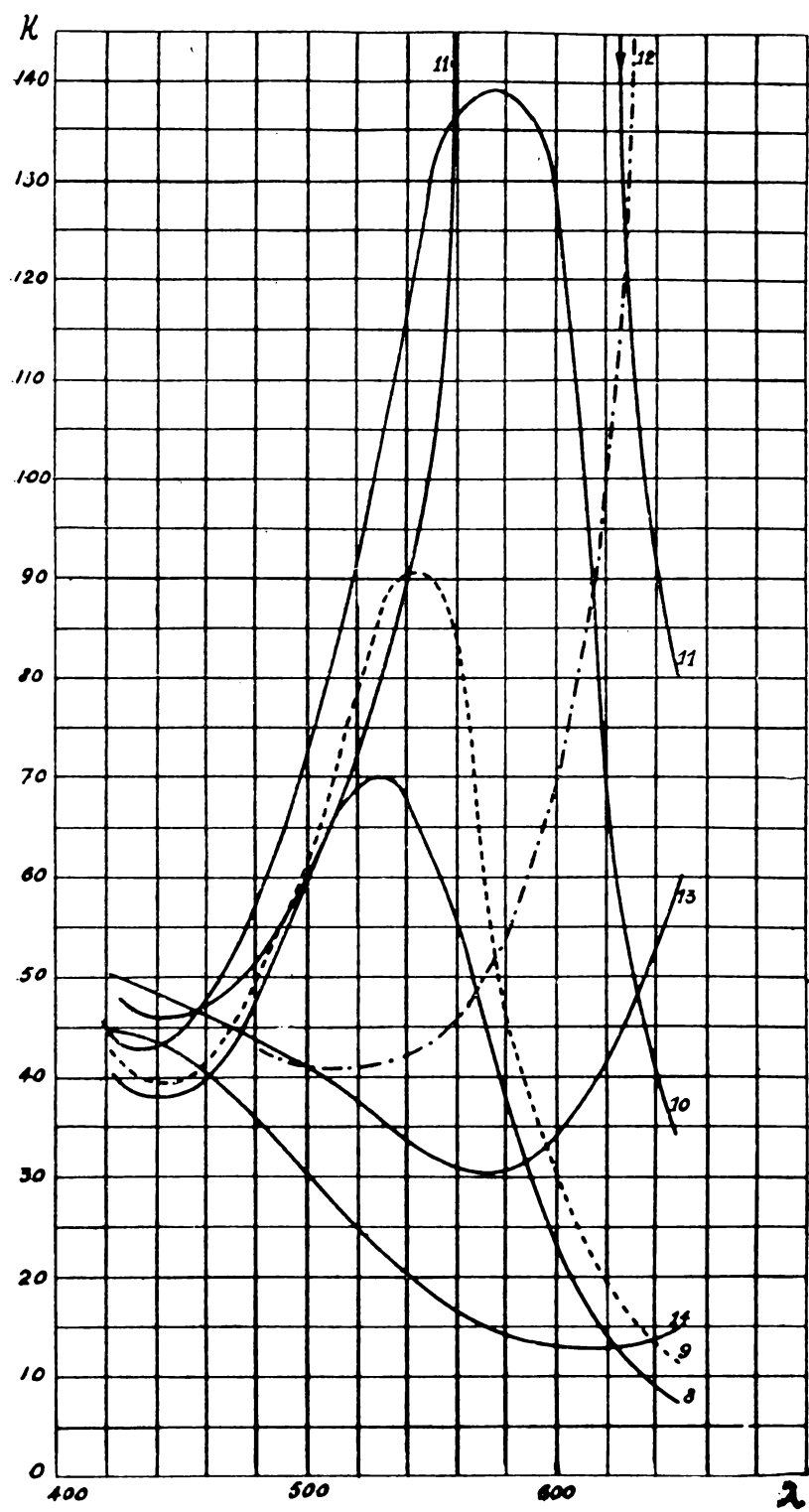


Figura 7

λ	VALOR DE K						
	1	2	3	4	5	6	7
420	40,6	41,0	41,8	42,1	42,0	40,4	36,7
450	37,4	37,8	38,8	39,1	39,3	38,0	34,5
500	59,2	59,4	57,3	54,0	42,7	39,7	30,9
525	69,1	72,3	68,8	60,5	41,5	34,5	24,5
550	55,2	67,3	83,0	66,7	35,4	26,0	16,7
600	16,4	21,6	68,7	136,0	42,7	19,0	8,7
650	6,92	8,3	18,0	41,1	136,4	32,0	8,5

Tabla IV.

λ	VALOR DE K						
	8	9	10	11	12	13	14
420	40,6	42,4	46,4	48,3	49,7	49,5	44,9
450	37,4	39,1	43,6	45,7	47,4	47,6	43,3
500	59,2	62,2	64,0	60,6	41,6	41,4	29,5
525	69,1	82,7	87,4	75,8	42,7	36,0	22,2
550	55,2	89,0	131,5	102,9	44,3	31,0	16,6
600	16,4	29,5	126,9	262,5	77,0	31,2	12,0
650	6,92	10,5	31,0	77,7	268,8	60,6	14,2

Tabla V.

En 1912 R. Gans (18), abordó el problema de la forma de las partículas amicroscópicas, consideradas por Zsigmondy como discos (19), calculando teóricamente las curvas de absorción correspondientes a las diferentes formas de partículas supuestas elipsoides de revolución alargadas, en cuyos límites se encuentra la esfera y la barra o achataados, cuyas formas límites son la esfera y el disco.

Llamando $\frac{B}{A}$ a la relación de longitud del eje menor respecto y el eje mayor, calculó siete formas correspondientes a cada caso (figs. 4 y 6 tabla 2) y (figs. 5 y 7 tabla 3).

El valor de K está dado por las tablas 4 y 5, correspondientes a elipsoides alargados y achataados respectivamente; cuya representación gráfica está contenida en las figuras citadas.

Estas curvas que pueden compararse con las de Mie, compendian el resultado de este trabajo, concordante con la hipótesis de éste y con las investigaciones experimentales que le sucedieron, confirmándose, que las partículas de oro de color rubí tienen con mucha aproximación la forma de esferas.

Más adelante R. Gans estudió las curvas de absorción de *Ag* coloidal, valiéndose de los datos experimentales de E. Hagens y H. Rubens, aplicando la ultrafiltración para la separación de las partículas de diferente tamaño, empleando el Fotómetro espectral de König-Martens y un procedimiento

(18) R. GANS, *Annalen der Physik*, (4) 37, página 881, 1912.

(19) H. SIEDENTOPF u. R. ZSIGMONDY, *Annalen der Physik*, (4) 10, pág. 1, 1903.

fotográfico *ad-hoc*, para el estudio de la absorción en la zona ultravioleta del espectro. Esto le permitió aseverar sus conclusiones anteriores (19).

Finalmente citaré un trabajo reciente (20) en el cual los autores indican un nuevo procedimiento para determinar la forma de las partículas coloides.

El procedimiento se funda en la influencia que tiene la forma de las partículas en movimiento, a través de un capilar de sección rectangular, sobre la radiación lateral. En las conclusiones establecen la existencia de esferas, discos y barras en soluciones de metales y compuestos diversos. La ampliación de estudios en este campo es de particular interés; la solución definitiva del problema talvez pueda explicar en el futuro la formación de corpúsculos al estado naciente. Quizás pueda aplicarse a ello la ley de las reacciones graduales de Ostwald (21) haciéndola extensiva al campo de la física, en donde el paso previo por el estado líquido haría intervenir los fenómenos capilares que tendrían influencia sobre la forma definitiva de los corpúsculos en formación (22).

Todo ello nos ha inducido a estudiar otro caso particular. Hemos elegido el Pt por tratarse de un metal noble, que nos asegura su conservación sin

(19) H. SIEDENTOPF u. R. ZSIGMONDI, *Annalen der Physik*, 4 10, pág. 1, 1903

(20) H. DIESSELHORST M. H. FREUNDLICH, *Physik Zeitschr.* (17) pág. 117. 1916

(21) «Si un sistema químico puede transformarse en varios otros, se forma primero el sistema menos estable, (con menor desprendimiento de calor) luego se transforma sucesivamente en sistemas cada vez más estables». (Véase *Grundriss der Allgemeinen Chemie*, W. OSTWALD, Leipzig. 1909.)

(22) Hipótesis de Bredig comunicada particularmente al Dr. Gans en 1912.

oxidarse. Esto nos permite referir los resultados finales a partículas metálicas; además existen los datos necesarios referentes al coeficiente de extinción y poder reflectante, en los trabajos citados de E. Hagens y H. Rubens.

CAPÍTULO III.

LOS FUNDAMENTOS DEL MÉTODO EMPLEADO

La investigación de la forma de las partículas coloides se llevó a cabo de dos maneras:

1° Por el estudio de la absorción.

2° Por la despolarización de la luz difundida lateralmente por las partículas.

La determinación de la absorción K se practicó, siempre que fué posible, con luz homogénea, (para evitar errores de impureza del espectro) empleando luz emitida por un tubo de Helio de Plücker conectado convenientemente con una bobina de Ruhmkorff.

Cuando la solución presentaba un coeficiente de absorción muy elevado, que impedía la visión clara en la zona violeta del espectro, se recurría a una potente lámpara de arco que hacía posible la observación.

En la escala que da el recorrido a lo largo de la banda espectral y cuya lectura se hace en el.

tambor a tornillo del fotómetro, se eligieron cuatro puntos correspondientes respectivamente a las siguientes líneas de emisión del Helio:

Línea roja de	$\lambda = 667,82 \text{ } \mu.\mu.$
» amarilla de	$\lambda = 587,57 \text{ } \mu.\mu.$
» verde de	$\lambda = 501,57 \text{ } \mu.\mu.$
» violeta de	$\lambda = 447,16 \text{ } \mu.\mu.$

El hidrosol a estudiar se disponía en tubos de absorción, es decir, cilindros de cierre hermético y de variada longitud, empleándose conjuntamente, uno lleno de agua o solución gelatinada al 1 ‰ a fin de corregir la reflexión y absorción debida al vidrio y solvente, obteniéndose únicamente el valor de la absorción correspondiente a las partículas.

Para las observaciones, se colocaban alternativamente sobre la plataforma del fotómetro, los dos cilindros y se determinaba el valor de los ángulos α_1 y α_2 , colocando el hidrosol a la derecha e izquierda respectivamente. Este valor se encuentra girando el nicol analizador hasta que las dos mitades del campo óptico presentan la misma intensidad luminosa (media sombra). Entonces se hace la lectura.

Partiendo de la fórmula:

$$I = I_0 e^{-KL}$$

de donde:

I = intensidad de la luz que sale.

I_0 = intensidad de la luz que incide.

L = longitud del cilindro.

K = absorción por unidad de longitud.

e = base de los logaritmos naturales.

Solución A (Bredig. primitiva) $L = 1\text{ c m.}$									
Lectura Tambor	α_2 (izquierda)	log tg α_2	α_1 (derecha)	log tg α_1	log tg α_2 — log tg α_1	K	K reducido Factor = 1,754	λ	
4451	46,54	0,02882	37,54	1,89125	0,13757	0,3167	0,5556	667,82	
4029	47,39	0,04023	36,54	1,87554	0,16469	0,3792	0,6651	587,57	
3260	48,18	0,06543	36,15	1,86524	0,20019	0,4609	0,8087	501,57	
2406	51,3	0,09241	35,3	1,84603	0,24638	0,5673	0,9950	447,16	

Tabla VI.

Se calcula el valor de K según la fórmula:

$$K = \frac{M}{L} (\log \operatorname{tg} z_2 - \log \operatorname{tg} z_1)$$

siendo M el módulo de los logaritmos naturales $= 2,3026$.

La tabla adjunta (tabla 6) muestra las anotaciones correspondientes a la determinación de unas de las curvas de absorción.

Obtenidas las curvas, se comparan con las curvas tipo que da la teoría (esferas, discos y barras) y se resuelve acerca de ellas según las analogías que presenten.

Las curvas tipo representan gráficamente a las siguientes fórmulas:

$$K = \frac{2\pi v}{3\lambda'} \left[\frac{1}{(1 - Up)^2 + (vp)^2} + \frac{2}{(1 - Up')^2 + (vp')^2} \right]$$

Para las esferas $p = p' = 1/3$

» las barras $p = 0$; $p' = 1/2$

Para los discos $p = 1$; $p' = 0$

en las cuales

$$\lambda' = \frac{\lambda}{v_0}$$

$$v = \frac{2}{v_0} \frac{g}{2}$$

$$U = \frac{(g + v)(g - v)}{v_0^2}$$

Siendo ν el índice de refracción del metal determinado por E. Hagens y H. Rubens según la fórmula:

$$\nu = \frac{1 + R}{1 - R} - \sqrt{\left(\frac{1 + R}{1 - R}\right)^2 - (g^2 + 1)}$$

λ = longitud de onda.

R = poder de reflexión.

g = coeficiente de extinción.

ν = índice de refracción real.

ν_0 = índice de refracción del agua.

$m = \nu - i g$ = índice de refracción complejo absoluto (con relación al vacío).

$m' = \frac{m}{\nu_0}$ = índice de refracción complejo relativo (con relación al agua).

Los valores respectivos para cada longitud de onda están dados por la tabla adjunta. (tabla 7).

Aplicando la fórmula con los valores reducidos para que coincidan en un punto (501,57 μ . μ .) a fin de compararlos, se obtienen los siguientes resultados (tabla 8) que corresponden a las curvas (fig. 8)

Para practicar la determinación por despolarización de la luz se extrajo el prisma P , con el objeto de obtener mayor intensidad luminosa evitando la descomposición espectral: El líquido contenido en una cubeta de caras paralelas era iluminado lateralmente por una potente lámpara de arco. En este caso la lectura del ángulo de la despolarización se hizo directamente.

λ	R	g	ν	m	ν_0	m'	$m'^2 - 1 = U - iv$
650	0,664	4,53	3,219	3,219 — i 4,53	1,331	2,418 — i 3,403	— 6,733 — i 16,46
600	0,640	4,15	2,964	2,964 — i 4,15	1,333	2,223 — i 3,113	— 5,744 — i 13,84
550	0,612	3,81	2,836	2,836 — i 3,81	1,335	2,124 — i 2,854	— 4,631 — i 12,13
500	0,584	3,49	2,659	2,659 — i 3,49	1,336	1,990 — i 2,612	— 3,862 — i 10,40
450	0,547	3,15	2,555	2,555 — i 3,15	1,339	1,908 — i 2,353	— 2,893 — i 8,976
425	0,523	2,98	2,636	2,636 — i 2,98	1,341	1,966 — i 2,222	— 2,073 — i 8,738

Tabla VII,

λ	Esferas	Barras	Discos
650	0,3747	0,9402	0,9782
600	0,4893	0,8678	0,8931
550	0,6238	0,8411	0,8557
500	0,8087	0,8087	0,8087
450	1,050	0,7969	0,7789
425	1,136	0,8272	0,8039

Tabla VIII.

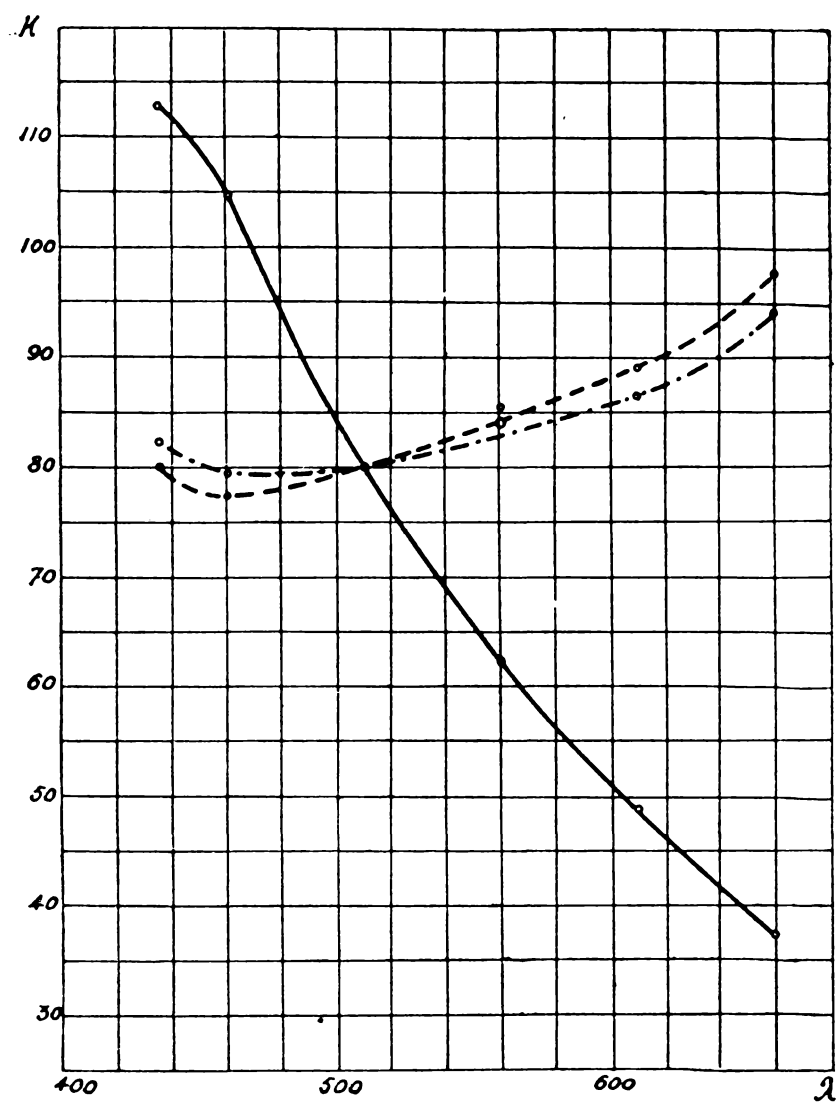


Figura 8.

Esferas = —————

Barras = — . — . — . — . — . —

Discos = — — — — —

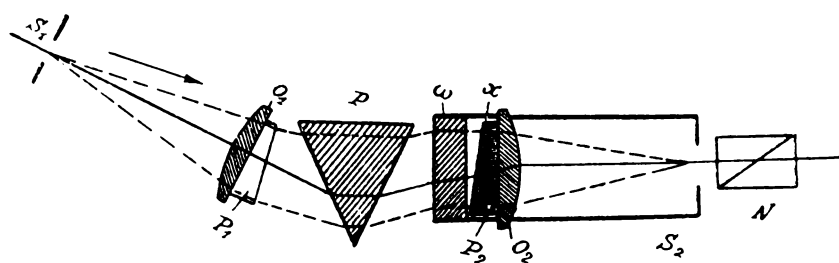


Figura 9.

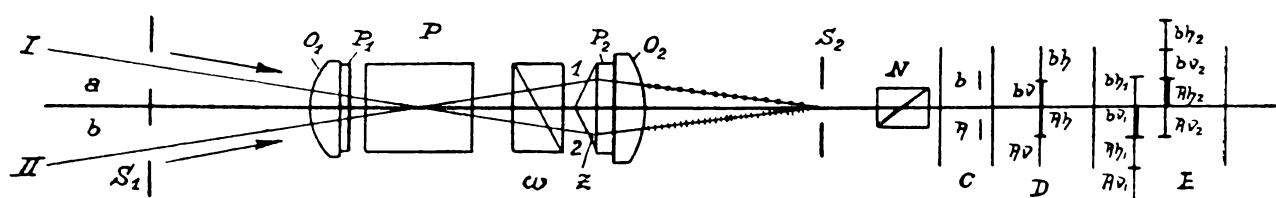


Figura 10.

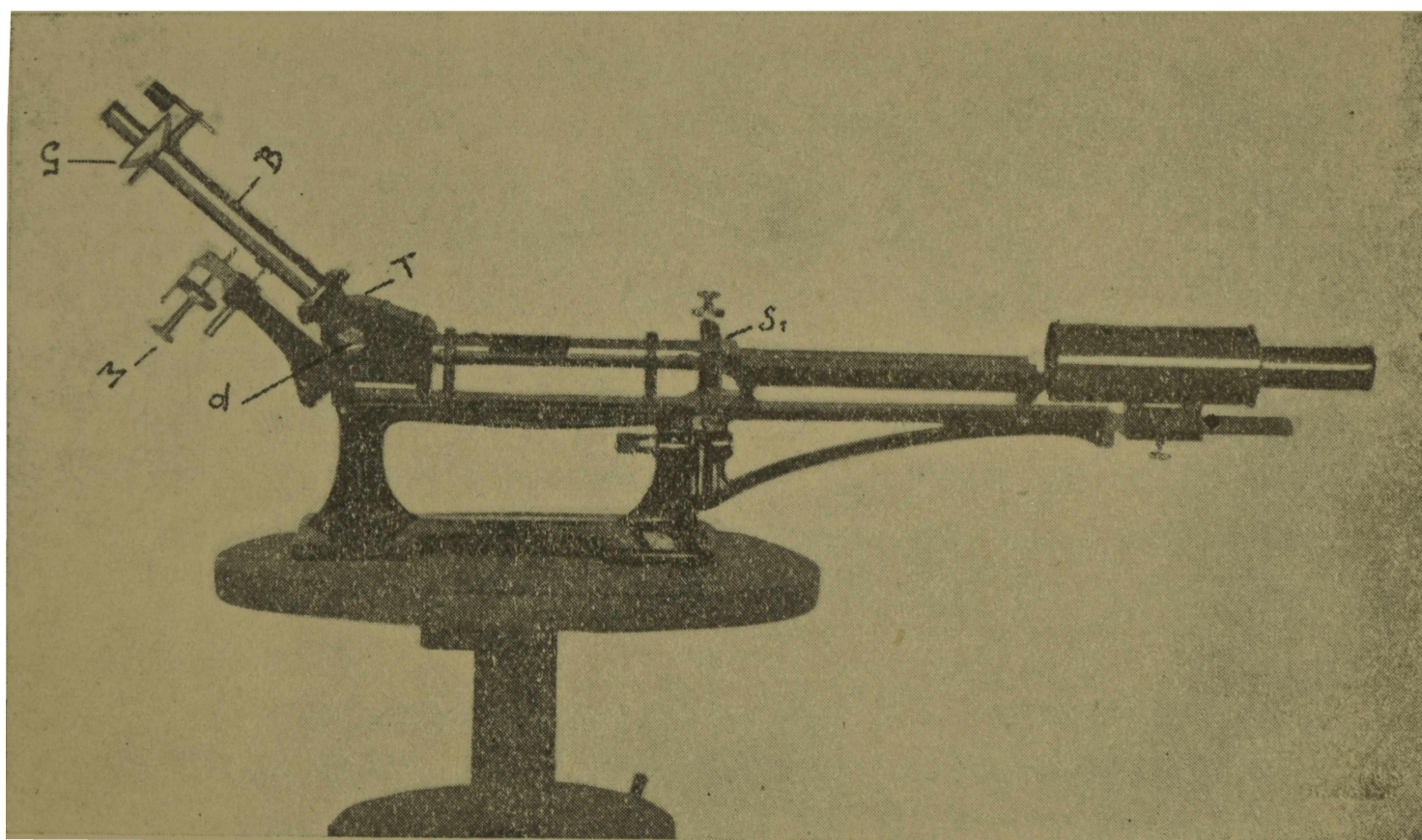


Figura 11.

Fotómetro espectral de König-Martens.

CAPÍTULO IV.

EL APARATO EMPLEADO

El Fotómetro Espectral de König-Martens (23) empleado en la ejecución de este trabajo consiste fundamentalmente, en un espectroscopio con la arista refractante del prisma de dispersión dispuesta en posición horizontal. (fig. 9).

Los rayos que atraviesan la ranura S_1 y que momentáneamente se supone son de luz de Na , son orientados paralelamente por el lente del objetivo O_1 , desviados según su longitud de onda por el prisma de flint P y reunidos en una sola imagen por el lente del objetivo O_2 en la ranura del ocular S_2 .

El observador que mira por S_2 , ve la cara total del objetivo, monocromática y uniformemente iluminada. Los dos prismas de crown-glass p_1 y p_2 tienen la importante función de evitar el inconve-

(23) F. F. MARTENS, M. GRÜNBAUM, *Annalen der Physik*, (4) 12, página 984. 1903.

niente de la doble reflexión de los rayos en las superficies ópticas.

La figura 10 representa un corte horizontal del fotómetro; debe imaginarse el plano del dibujo formando ángulo en el punto en que se encuentra el prisma P . La ranura de entrada S_1 , por obturación parcial, está dividida en dos partes, a y b , por las cuales penetran los haces de luz I y II a compararse. Suponiendo que no existieran el prisma de Wollaston W (24) y el prisma gemelo Z , se originarían dos imágenes de las ranuras a y b , en la forma representada por la parte C de la figura.

Introduciendo el prisma de Wollaston, se originan por doble refracción dos imágenes bh Ah (comparando los rayos componentes) con oscilación horizontal y otros dos bv y Av , con oscilación vertical. Por último el prisma gemelo Z proyecta en la mitad superior de la figura (25) una serie de imágenes de la ranura desviadas hacia abajo bh_1 y bv_1 , Ah_1 y Av_1 y en la mitad inferior otra serie de imágenes de la ranura desviadas hacia arriba, bh_2 y bv_2 , Ah_2 y Av_2 .

La ranura del ocular deja pasar solamente la luz de las imágenes centrales bv_1 y Ah_2 de manera que el observador ve el campo I iluminado con luz de oscilaciones verticales, de la ranura b y el campo II iluminado con luz de oscilaciones horizontales, correspondientes a la ranura a . La marcha de los haces de luz está representada en la figura por los rayos I y II.

(24) El prisma de Wollaston se compone de dos prismas de espato de Islandia, soldados.

(25) La parte superior e inferior, corresponden a la derecha e izquierda del aparato.

El prisma gemelo es, pues, el verdadero elemento de comparación y en todas las medidas, el campo de observación debe ser dispuesto con las dos mitades iluminadas igualmente.

Y puesto que la luz que llega del campo de comparación al ojo del observador, es luz polarizada en dos direcciones perpendiculares, por medio del nicol N girable, colocado entre éste y la ranura del ocular, pueden medirse las variaciones de intensidad de la luz. Cuando la extinción es completa, la posición de los nicols entre sí es de 90° .

En la figura 11 S_1 es la ranura horizontal de entrada. El tornillo micrométrico visible sobre ella abre y cierra la ranura bilateralmente. En el tambor T se encuentra el prisma; el tubo de observación B puede girar alrededor del eje d mediante el tornillo micrométrico M .

El observador mira por el tubo inclinado, gira el círculo graduado G , que lleva el nicol, hasta iluminación homogénea del campo y hace la lectura de la posición del mismo con relación a un índice, empleando un ocular movable dispuesto convenientemente e iluminado por una pequeña lámpara de 4 volts.

CAPÍTULO V.

LA PREPARACIÓN DEL *Pt* COLOIDAL

Para la preparación del *Pt* coloidal (26), se procedió de dos maneras: por un método físico y un método químico.

El método físico empleado fué el de Bredig (27) modificado por la adición de un coloide protector. La chispa del arco voltaico producida por el acer-

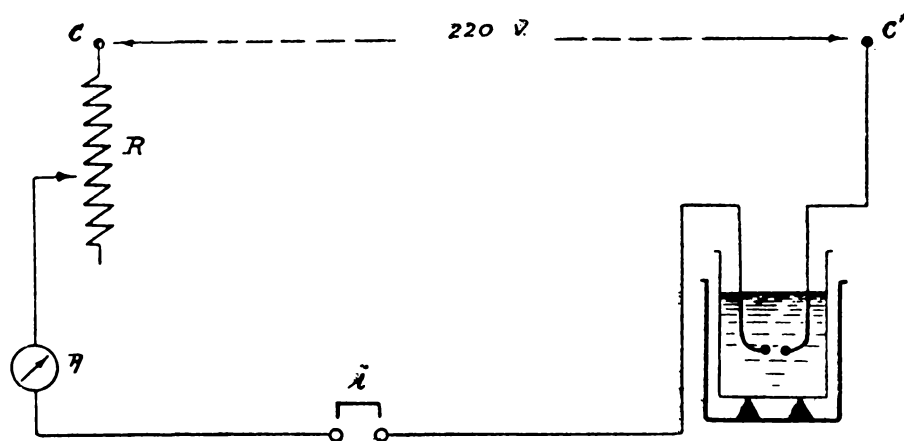


Figura 12.

(26) El *Pt* usado es de la casa Heraeus de Hanau a. M., libre de metales raros.

(27) *Anorganische Fermente*. Leipzig. 1901. G. BREDIG.

camiento de los electrodos de *Pt* se hacía estallar en una solución de gelatina al 1 ‰.

El dispositivo empleado está representado en el esquema adjunto. (figura 12).

Los electrodos consistentes en dos hilos de *Pt* de 0,6 mm. de diámetro y 5 a 6 cm. de largo, estaban soldados a dos varillas de cobre aisladas y adaptadas convenientemente a soportes movibles que posibilitaban el acercamiento y alejamiento sucesivo de las extremidades libres. Se producían así, una serie de chispas al formarse el arco voltaico, dando por resultado la pulverización del *Pt* y su incorporación al líquido al estado coloidal.

El líquido estaba contenido en un vaso de vidrio cilíndrico de 100 cm³, sumergido en otro mayor con c. s. de hielo en fusión.

El objeto de este último, es el de evitar un exceso de temperatura que podría alterar la estabilidad del hidrosol formado.

Se obtiene una solución de *Pt* coloidal de concentración adecuada, después de haber producido 50 a 60 chispas en el seno del líquido.

La solución de color gris-rojizo oscuro, después de filtrada era empleada en las determinaciones.

El circuito, según lo indica el esquema estaba formado por un reóstato de regulación *R*, un amperómetro *A* y un interruptor *I*. La tensión aplicada a los extremos del circuito *C* y *C'*, era de 220 volts: la intensidad de corriente 3,5 Ampères.

Como se abrigara el temor de que la temperatura elevadísima que interviene en la producción del hidrosol de *Pt* por este método, pudiera tener influencia en la forma definitiva de las partículas

debido a la acción de las fuerzas capilares al pasar por el estado líquido, se recurrió a un procedimiento químico para su preparación, teniéndose en cuenta que en este caso solo intervienen las fuerzas moleculares. Haciendo determinaciones paralelas se pueden hacer inferencias con mayor seguridad.

Este procedimiento fué el de Paal (28) y entre sus fórmulas elegimos la siguiente:

Acido cloroplatínico (equivalente a dos gramos de *Pt*) c. s.

Acido protalbino sodio 50 gramos.

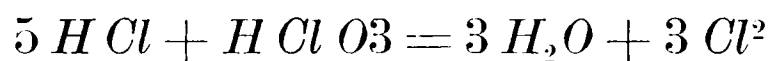
Agua destilada c. s. (100 cc.)

Hidrato de sodio c. s. para neutralizar.

Hidrato de hidrazina c. s. para reducir.

El ácido cloroplatínico se preparó por el método de Zappi (29) atacando el metal laminado a *b. m.* con cloro naciente obtenido por una mezcla de ácido clorhídrico y clórico.

La reacción puede expresarse así:



La reducción se practicó a *b. m.*, y el líquido obtenido de color negro brillante fué dializado *s. a.* para asegurar la eliminación total de los cristaloideos presentes.

Este líquido es sumamente estable a la acción de los electrolitos concentrados y a la temperatura.

Diluido, convenientemente se empleó en las determinaciones.

(28) C. PAAL U. C. AMBERGER, *Chemische Berichte*, T. 37, página 124. 1904.

(29) E. V. ZAPPI. *Anales de la Sociedad Química Argentina*. T. III (9), página 68. 1915.

El agua empleada para la preparación de las diversas soluciones se preparó en lo posible con el mayor grado de pureza física y química (30).

Se comenzaba por eliminar el CO_2 que pudiera estar disuelto en el agua destilada, haciendo burbujear en ella por algunas horas, aire privado de este gas (31).

Luego se la congelaba parcialmente, arrojando la parte líquida y utilizando el agua de deshielo.

Esto se obtenía sumergiendo el recipiente con agua destilada a purificar en otro más amplio conteniendo una mezcla refrigerante compuesta por una parte de $NaCl$ en cristales y tres partes de hielo machacado.

El agua así purificada se conservaba rigurosamente protegida de las partículas suspendidas en la atmósfera.

(30) Ver ZSIGMONDY AND ALEXANDER, *Colloids and the Ultramicroscope*, pág. 78, 1914.

(31) Para ello se conectaba el recipiente con agua, por un lado, con la trompa de vacío, y por el otro con tubos de cal sodada convenientemente dispuestos, y un frasco con una solución de hidrato de potasa concentrada.

CAPÍTULO VI.

LA PREPARACIÓN DE ULTRAFILTROS

Una cuestión de importancia para la realización de este trabajo consistía en la separación de las partículas sub y amicroscópica del complejo que representa la solución primitiva, formada por partículas de diverso tamaño.

Ensayamos para ello, la centrifugación, sometiendo el *Pt* coloidal a la acción de una centrífuga eléctrica durante 10 horas.

Nos inducía a ello, el resultado satisfactorio obtenido por Gans, aplicando este procedimiento en una investigación sobre la *Ag* coloidal (32).

En nuestro caso, el resultado fué negativo. En la periferia de los tubos se depositaba una levísima capa metálica y la solución permanecía homogénea a simple vista, sin presentar zonas de separación que hubieran hecho adoptar este procedimiento.

(32) R. GANS, *Contribución al estudio de las Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad Nacional de La Plata*. Vol. I, Ent. IV, pág. 171. 1915.

Recurrimos luego a la *ultrafiltración*. Esta que ha sido empleada por Ehrlich y estudiada especialmente por Bechthold (33) ha sufrido algunas modificaciones referentes a la preparación de los ultrafiltros, que creo de importancia consignar aquí.

Bechthold, impregnaba papel sin cola o telas (especialmente telas de níquel) con solución de gelatina o colodio, y para obviar el inconveniente de las roturas en el momento de emplearlas, debido a la presencia de burbujas de aire interpuestas en el interior de la masa, disponíalos, mientras duraba la impregnación, en un aparato donde podía hacerse el vacío parcial.

Para la gelatina, necesitaba sumergir el recipiente que la contenía en una cubeta de agua caliente.

Obtenidos los filtros, los endurecía sumergiendo, los de gelatina, en solución de formol al 2 ó 4 % y los de colodio en agua destilada.

Como se ve, el procedimiento es complejo, además el espesor de la capa de gelatina es difícil de graduar, produciéndose fácilmente roturas debido a esta causa.

El método empleado con éxito por Gans en colaboración con Elicabe, es mucho más simple y seguro (34).

Lo hemos adoptado corroborando sus ventajas.

Basta para ello, disponer de una placa de vidrio de 10 cm. de superficie; sobre ésta se depositan

(33) H. BECHTHOLD, *Zeitsch. für Phys. Chem.* 60, página 257. 1907.

(34) R. GANS, *loc. cit.*, página 173.

3 a 4 cc. de colodio que se distribuye moviendo convenientemente la placa. Luego se la coloca en posición vertical para que se escurra el exceso de líquido, y al cabo de 20 a 30 segundos se sumerge en una cubeta con agua destilada para provocar el endurecimiento de la película. Una vez obtenido, se desprende con un movimiento de vaivén y se toma sobre una hoja de papel de filtro.

Estas películas se conservan después de repetidos lavages con agua, en un recipiente cerrado, con agua destilada y algunas gotas de cloroformo. El objeto de este último es el de evitar la formación de colonias de hongos.

El colodio empleado se preparó según la siguiente fórmula:

Nitrocelulosa.	2,5 gramos.
Alcohol absoluto	c. s. para humedecer.
Eter sulfúrico adic. a	100 cc.

Con este colodio se prepararon dos soluciones con 1 % y 0,5 % de ácido acético glacial, respectivamente.

El ácido acético tiene la propiedad de variar la porosidad de la membrana ultrafiltrante, siendo más permeable aquella cuya cantidad de ácido es mayor (35).

Para practicar la ultrafiltración disponíase de un aparato análogo al empleado por Bechthold, (36) con algunas modificaciones. Consistía en un vaso de bronce invertido, niquelado interiormente, abierto totalmente por un lado y conectado por el

(35) H. BECHTHOLD, *loc. cit.*, página 260.

(36) H. BECHTHOLD, *loc. cit.*, página 263.

otro con un caño unido a la válvula manométrica que regula la presión que llega de los recipientes de aire comprimido. Por la parte abierta, se coloca una arandela de goma, luego el ultrafiltro dispuesto sobre una hoja de papel de filtro, descansando sobre un disco metálico finamente perforado. Este se mantiene fijo asegurando un cierre hermético, con un anillo de metal que se une a los bordes salientes del vaso por medio de tres tornillos (37).

Una vez dispuesto, se abre la válvula produciéndose el paso del líquido, con una presión de 3 a 5 atmósferas.

Para obtener 100 cc. de líquido se necesitan, según los casos, de 1 a 24 horas.

El líquido ultrafiltrado de soluciones gris-rojizo oscuras, presentaba color amarillo o ambar claro.

La radiación lateral o fenómeno de Tyndall es muy evidente en ellas, dando una coloración azul clara bien nítida.

Siendo la absorción muy débil en las soluciones ultrafiltradas, se emplearon para las determinaciones cilindros de 12,5 y 25 cm. de largo.

(37) Este aparato ha sido construido en el taller mecánico del Instituto de Física de la Universidad Nacional de La Plata.

CAPÍTULO VII.

LAS DETERMINACIONES

PRIMER MÉTODO. — ABSORCIÓN DE LA LUZ.

α_2	α_1	K red.	λ
46°54'	37°54'	0,5556	667,82
47°39'	36°54'	0,6651	587,57
49°18'	36°15'	0,8087	501,57
51°3'	35°3'	0,9950	447,16

Tabla IX.

Solución primitiva = A .
Método Bredig.
Color = gris-rojizo oscuro.
 $L = 1$ cm.
(Fig. 13)

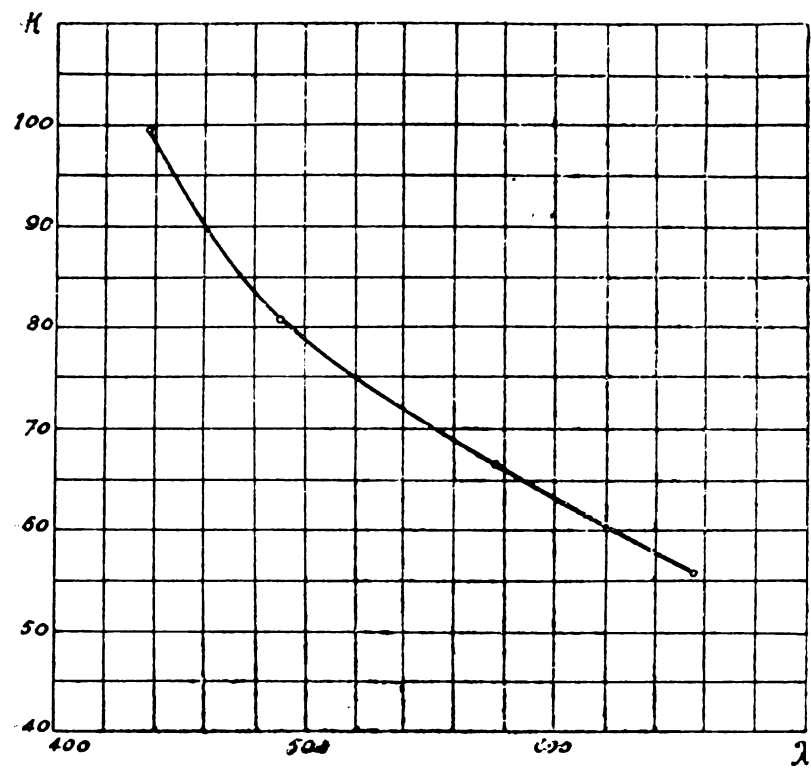


Figura 13.

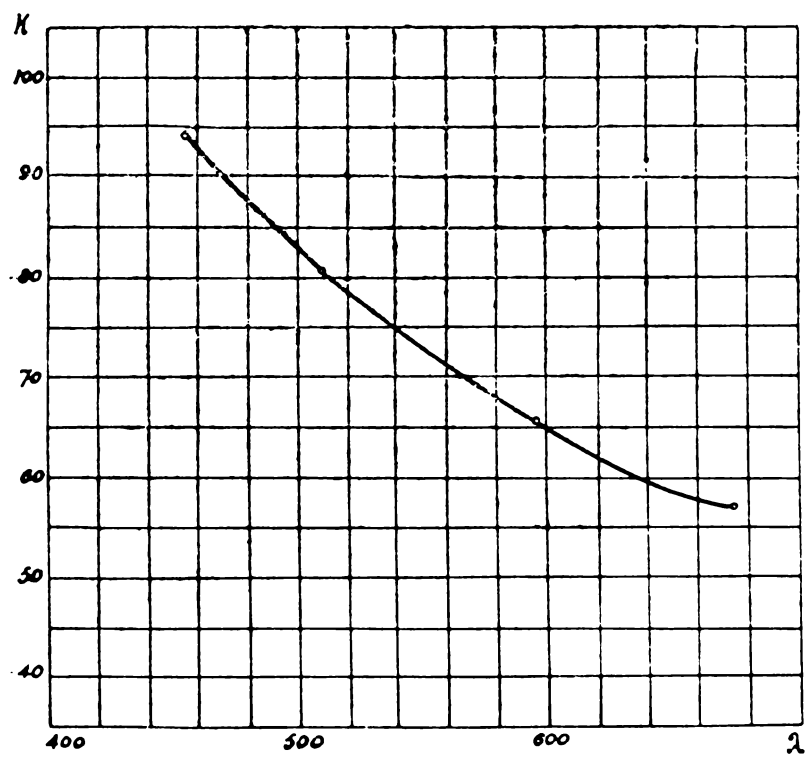


Figura 14.

α_2	α_1	K red.	λ
59°42'	24°30'	0,5699	667,82
63°36'	23°30'	0,6604	587,57
66°24'	19°18'	0,8087	501,57
68°54'	16°15'	0,9412	447,16

Tabla X.

Solución primitiva = *B*.

Método Paal.

Color = negro grisáceo.

$L = 0,1$ cm.

(Fig. 14)

α_2	α_1	K red.	λ
52°0'	30°0'	0,4176	667,82
55°24'	26°6'	0,5690	587,57
61°3'	21°9'	0,8087	501,57
64°30'	17°18'	1,000	447,16

Tabla XI.

Solución *A* ultrafiltrada.

Ultrafiltro con 1 % de ácido acético glacial.

Color = Amarillo claro.

$L = 12,5$ cm.

(Fig. 15)

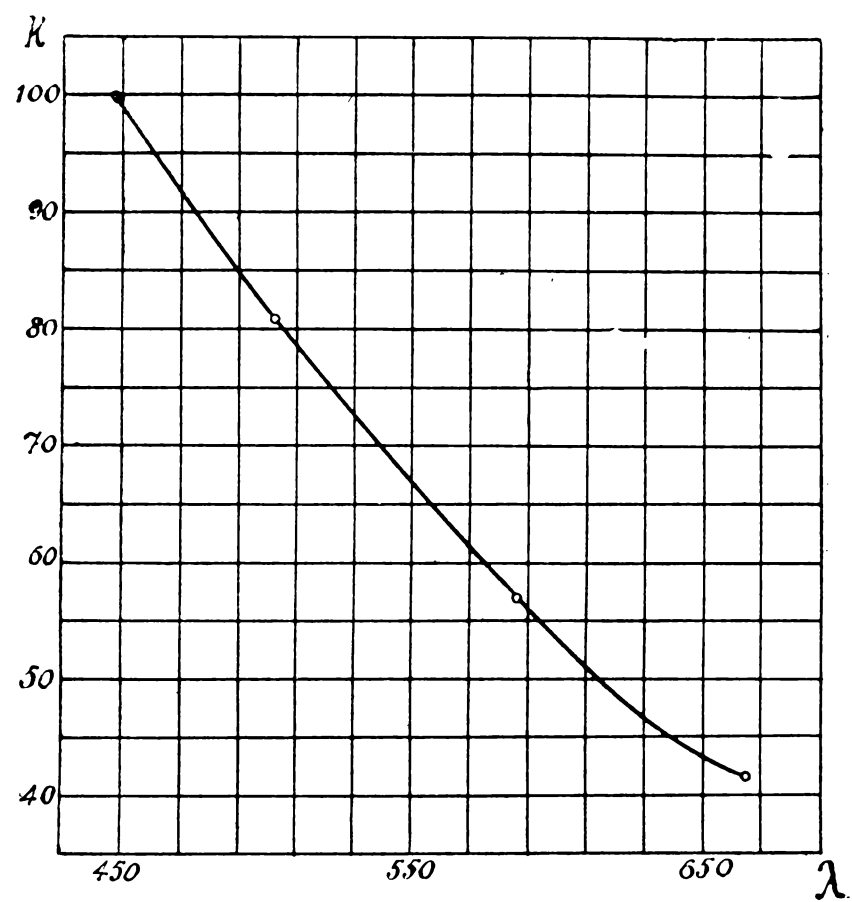


Figura 15.

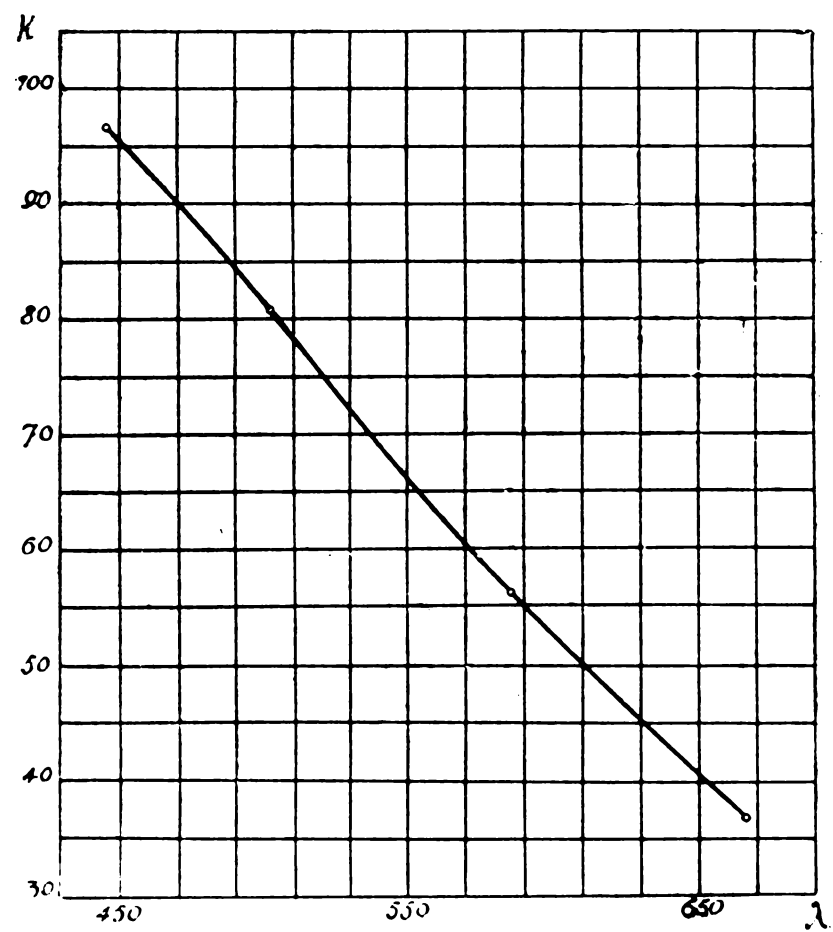


Figura 16.

α_2	α_1	K red.	λ
47°45'	37°24'	0,3713	667,82
51°0'	35°27'	0,5608	587,57
52°30'	30°30'	0,8087	501,57
54°3'	28°6'	0,9664	447,16

Tabla XII.

Solución B ultrafiltrada.

Ultrafiltro con 1 % de ácido acético glacial.

Color = Amarillo claro.

$L = 12,5$ cm.

(Fig. 16)

α_2	α_1	K red.	λ
44°0'	36°57'	0,2765	667,82
47°0'	35°0'	0,4717	587,57
49°36'	29°30'	0,8087	501,57
54°0'	27°3'	1,0972	447,16

Tabla XIII.

Solución A ultrafiltrada.

Ultrafiltro con 0,5 % de ácido acético glacial.

Color = Amarillo pálido.

$L = 25$ cm.

(Fig. 17)

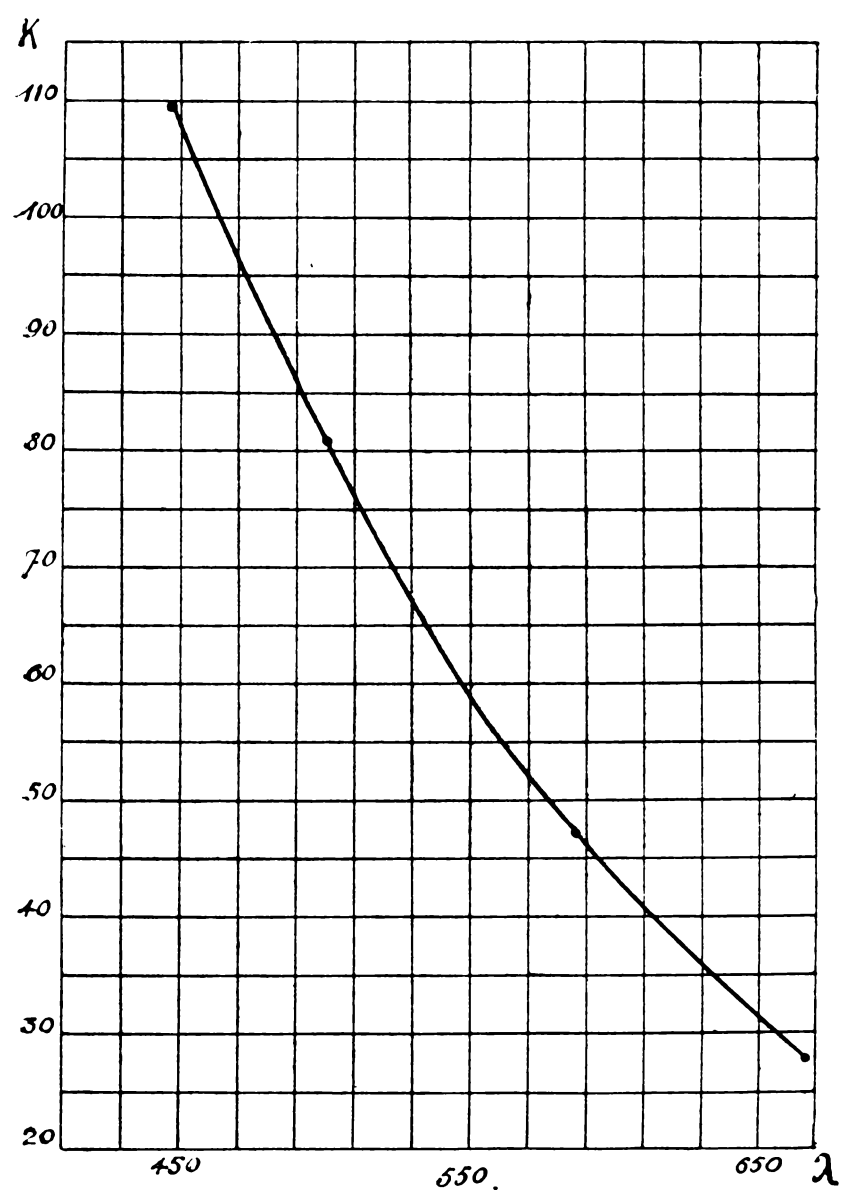


Figura 17

α_2	α_1	K red.	λ
46°0'	38°57'	0,2640	667,82
48°0'	35°42'	0,4642	587,57
52°30'	31°24'	0,8087	501,57
59°42'	25°39'	1,3549	447,16

Tabla XIV.

Solución *B* ultrafiltrada.

Ultrafiltro con 0,5 % de ácido acético glacial.

Color = Amarillo pálido.

$L = 25$ cm.

(Fig. 18)

SEGUNDO MÉTODO. — DESPOLARIZACIÓN DE LA LUZ.

Solución *B* ultrafiltrada dos veces.

Ultrafiltros con 1 y 0,5 % de ácido acético glacial, respectivamente.

Volumen reducido al décimo por concentración al vacío.

Color = ambar claro.

Resultado de la observación = ángulo de despolarización = 18°.

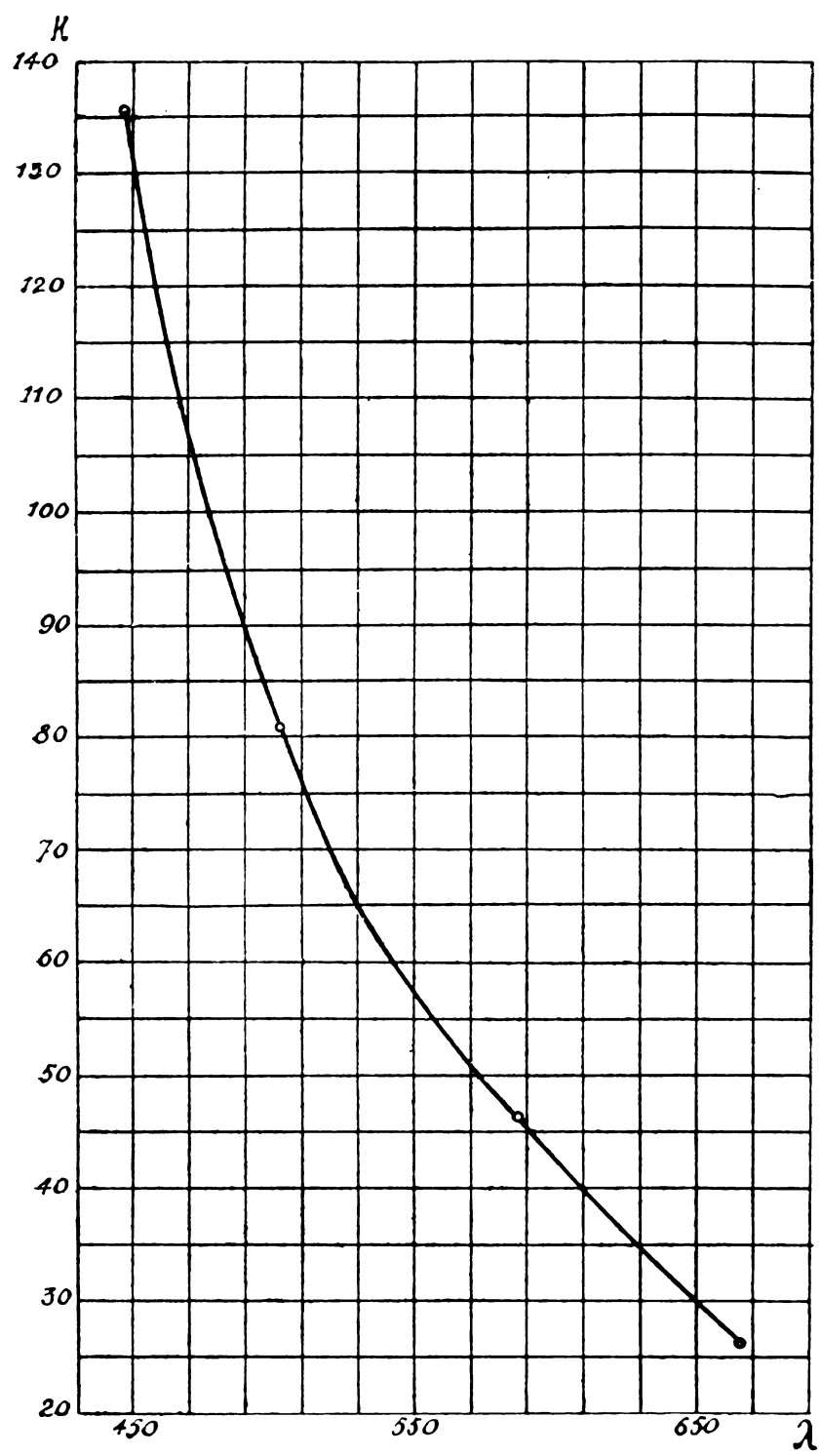


Figura 18.

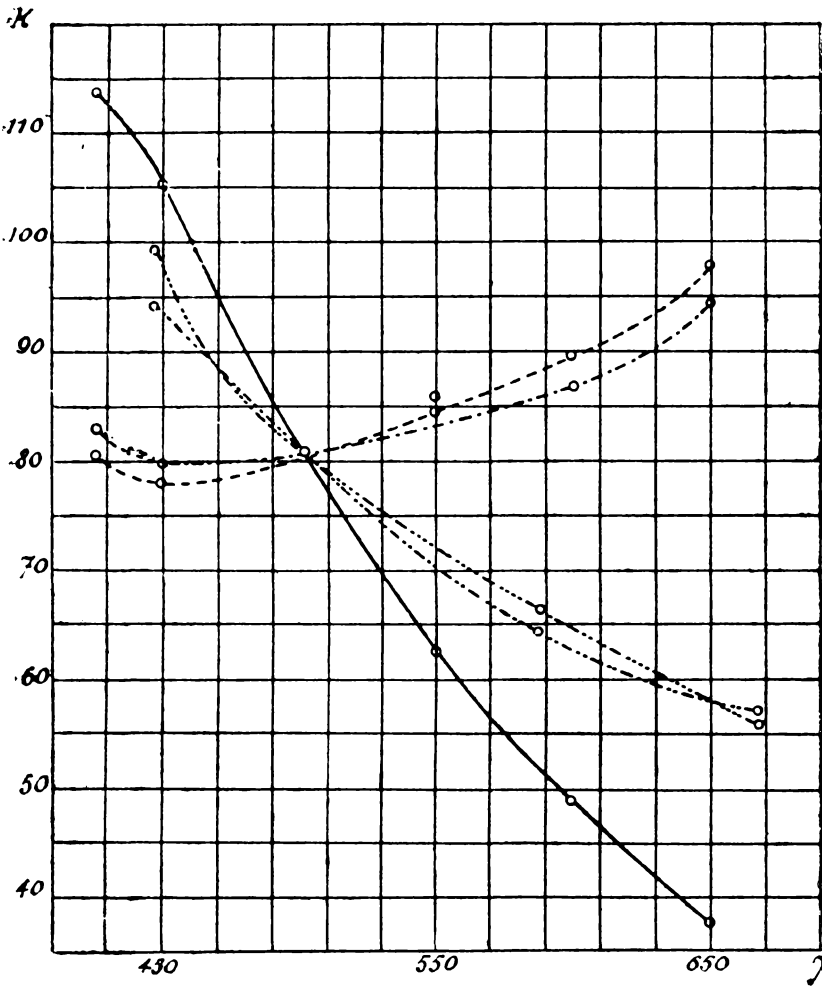


Figura 19.

Solución primitiva $A = \frac{1}{2} \dots \dots \dots \frac{1}{2}$

Solución primitiva $B = \underline{\hspace{1cm}} \dots \underline{\hspace{1cm}} \dots \underline{\hspace{1cm}} \dots \underline{\hspace{1cm}} \dots \underline{\hspace{1cm}}$

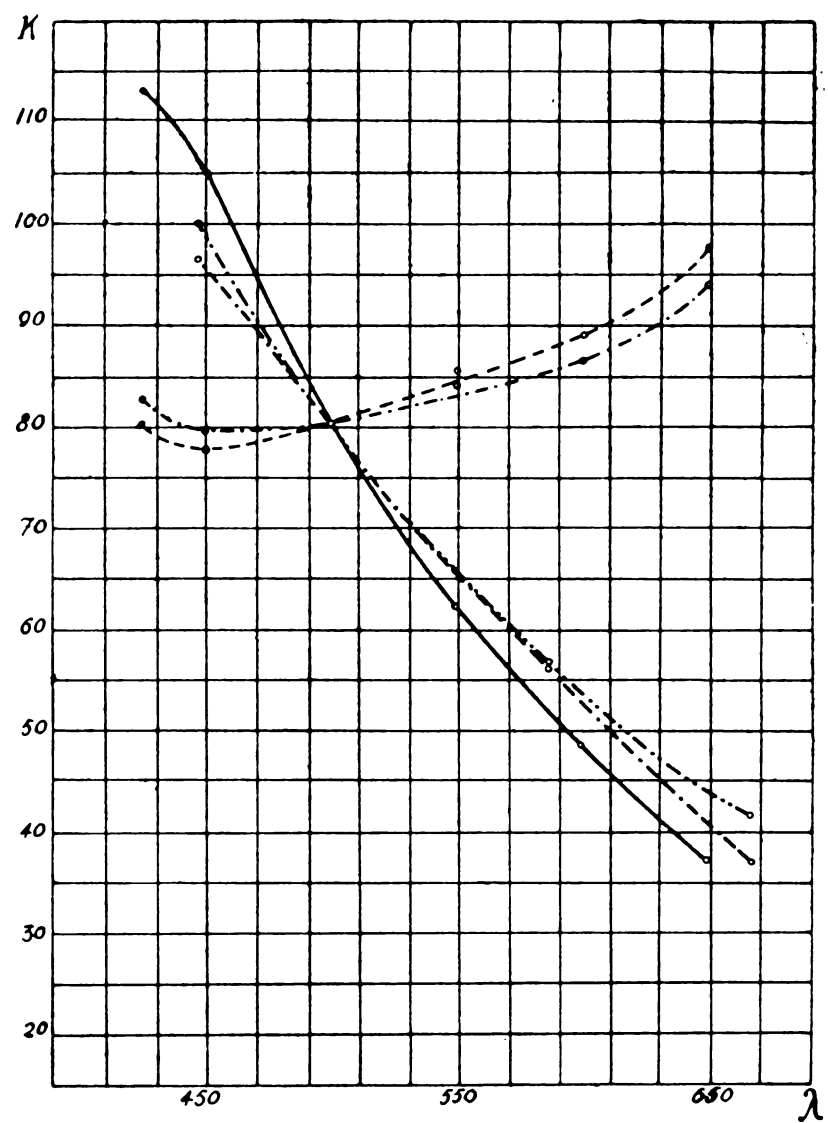


Figura 20.

Solución A ultrafiltrada 1 % = — .. — .. — .. — ..

Solución B ultrafiltrada 1 % = — — . — — . — — .

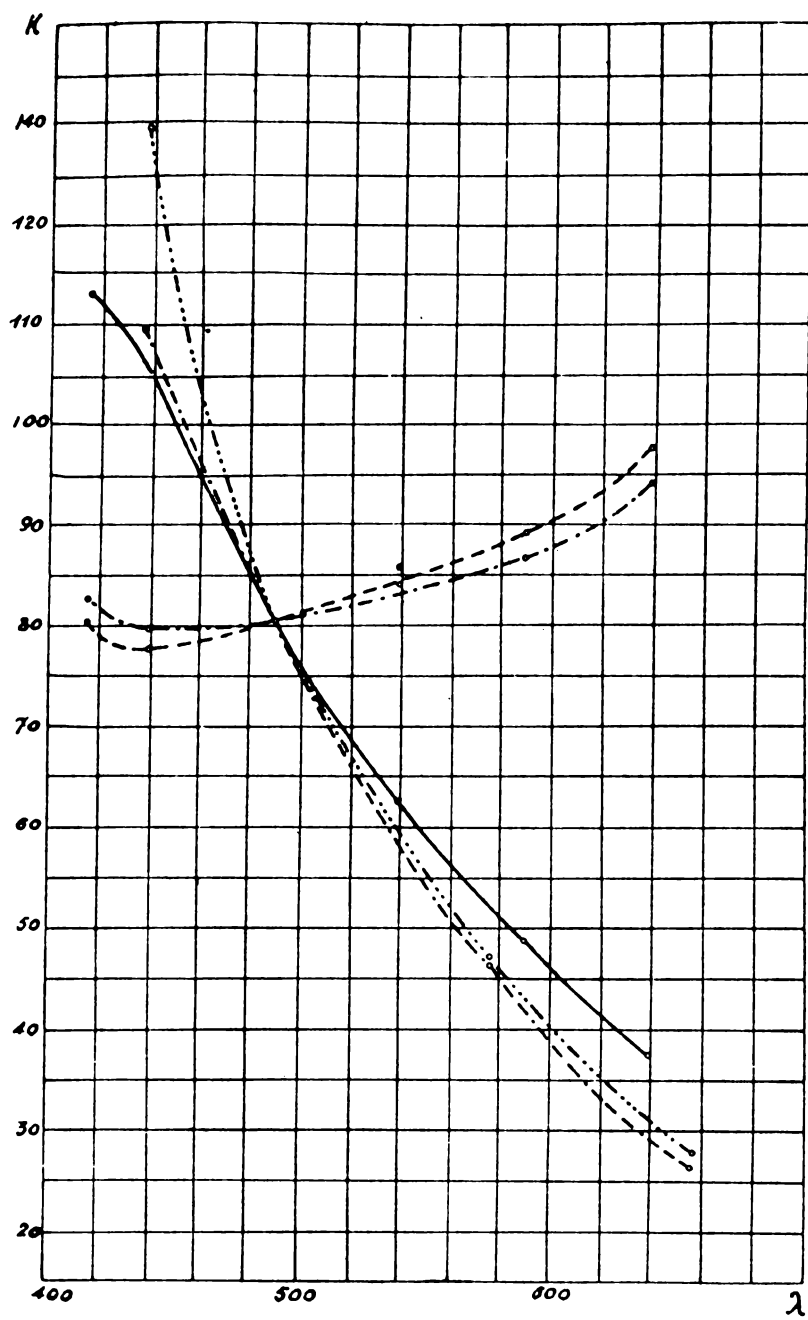


Figura 21.

Solución A ultrafiltrada 0,5 % = — — — — . — — — — .

Solución B ultrafiltrada 0,5 % = — ... — ... — ... —

CAPÍTULO VIII.

CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta la constitución del hidrosol de *Pt*, el resultado de la comparación entre las curvas tipo que da la teoría y las curvas determinadas por el método de la absorción, (figs. 19, 20 y 21) y la escasa despolarización de la luz emitida lateralmente por las partículas ultrafiltradas, resultan las siguientes inferencias:

1° La solución de *Pt* coloidal obtenida por los métodos físicos (Bredig) y químico (Paal) representa un sistema heterogéneo polidispersoide, formado por un complejo de partículas de diferente tamaño, pudiendo existir discos y barras conjuntamente con las de forma esférica.

2° Las partículas sub y amicroscópicas separadas por ultrafiltración, son de forma esférica.

3° La hipótesis de Zsigmondy, acerca de la forma discoidal de estas últimas debe desecharse.

La Plata, Octubre 10 de 1916.

Presentada en la fecha pase a estudio de la Comisión Examinadora correspondiente, de acuerdo con los artículos 137 y 138 del Reglamento del 12 de Julio de 1907, para que se expida dentro del plazo de un mes fijando las proposiciones accesorias.

SAMUEL A. LAFONE QUEVEDO
Director

CARLOS E. HEREDIA
Secretario

La Plata, Noviembre 6 de 1916.

La mesa examinadora que suscribe ha estudiado la tesis del ex-alumno Ricardo Calatroni, y resuelve aceptarla.

RICARDO GANS, JUAN C. DELFINO ALEJANDRO M. OYUELA,
ALEJANDRO COGLIATI.

PROPOSICIONES ACCESORIAS

- 1º Ultrafiltración de toxinas microbianas.
- 2º Oxidasas. Su acción sobre las drogas y preparaciones oficinales.
- 3º ¿Es el estado coloidal el más general de la materia?

CONCLUSIONS

En tenant compte de la constitution de l'hydrosol de *Pt*, le résultat de la comparaison entre les courbes types que donne la théorie et les courbes déterminées par le méthode de l'absorption (fig. 18, 19, 20) et le peu de depolarisation de la lumière émise latéralement par les particules ultrafiltrées, el resulte les suivantes conséquences.

1° La solution de *Pt* colloidal obtenue par les méthodes physique (Bredig) et chimique (Paal) représente un système hétérogène polydispersoide formé par une quantité de particules de différente grandeur, des disques et des lingots pouvant exister conjointement avec celles de forme sphérique.

2° Les particules sub et amicroscopiques séparées par ultrafiltration sont de forme sphérique.

3° L'hypothèse de Zsigmondy quant a la forme discoidale de ces dernières doivent être rejetées.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der Konstitution des *Pt* — Hydrosols ergeben sich aus der Vergleichung der theoretisch berechneten mit den experimentell beobachteten Absorptions Kurven (fig. 18-19-20) und aus der geringen Depolarisation des von ultrafiltrierten Teilchen seitlich angestrahlten Lichts folgende Resultate:

1. Nach dem physicalischen (Bredig) oder dem chemischen (Paal) Verfahren hergestellte kolloidale *Pt* — Lösungen sind heterogene Polydispersoide, die aus einem Komplex von Teilchen verschiedener Dimensionen bestehen. Diese Teilchen Können die Form von Stäbchen, Scheiben und Kugeln haben.

2. Die durch Ultrafiltration abgesonderten sub- und amikroskopischen Teilchen sind Kugelförmig.

3. Die Hypothese von Zsigmondy, dass die letzteren scheibenförmig sind, ist zu verwerfen.
