

50 RF-C / 041

Escritura

APLICACIONES DE LA CRIOSCOPIA  
— EN LAS —  
INVESTIGACIONES FÍSICO-QUÍMICAS

DISCURSO

LEÍDO EN LA REAL ACADEMIA DE MEDICINA Y CIRUGÍA DE BARCELONA,  
EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN, POR EL ACADÉMICO ELECTO

DR. D. BENITO OLIVER Y RODÉS

y

DISCURSO DE CONTESTACIÓN

DEL ACADÉMICO NUMERARIO

DR. D. VALENTIN CARULLA Y MARGENAT

15 NOVIEMBRE DE 1908



PARCELONA  
IMPRESA DE FRANCISCO BADIA, DR. DOU, 14  
1908

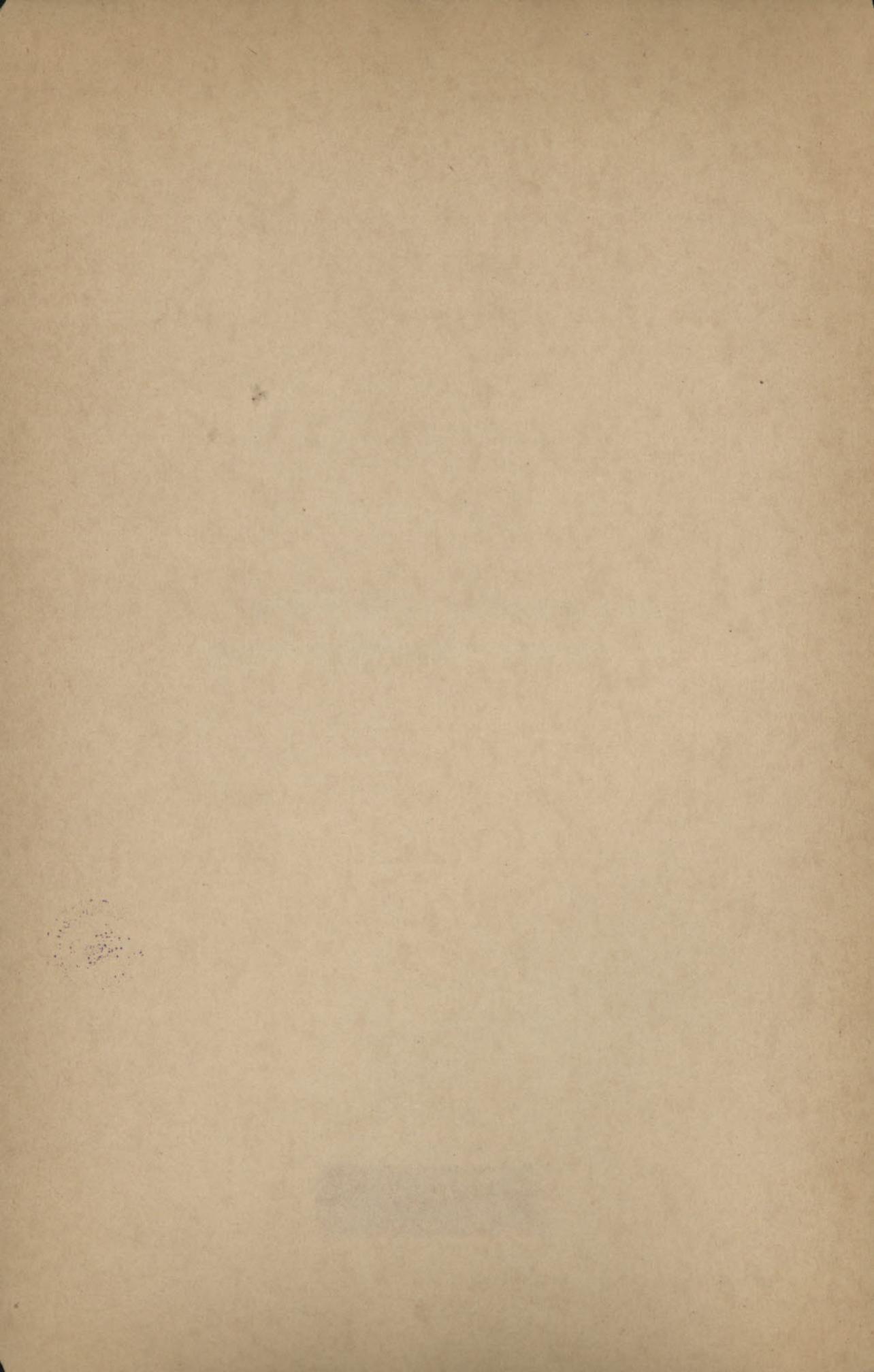
APLICACIONES DE LA CRIOSCOPIA  
EN LAS INVESTIGACIONES FÍSICO-QUÍMICAS



BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0701055772



8

APLICACIONES DE LA CRIOSCOPIA  
— EN LAS —  
INVESTIGACIONES FÍSICO-QUÍMICAS

DISCURSO

LEÍDO EN LA REAL ACADEMIA DE MEDICINA Y CIRUGÍA DE BARCELONA,  
EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN, POR EL ACADÉMICO ELECTO

DR. D. BENITO OLIVER Y RODÉS

Y

DISCURSO DE CONTESTACIÓN

DEL ACADÉMICO NUMERARIO

DR. D. VALENTIN CARULLA Y MARGENAT

NOVIEMBRE DE 1908

BARCELONA  
IMPRENTA DE FRANCISCO BADIA, DR. DOU, 14  
1908





DISCURSO  
DEL DR. D. BENITO OLIVER Y RODÉS



ILMO SEÑOR,

SEÑORES ACADÉMICOS,

SEÑORES:

 QUIEN, como el que ahora tiene la honra de dirigiros la palabra, se deleitó tantas veces en este mismo recinto, escuchando vuestras doctas peroraciones, complaciéndose en considerar la trascendente misión que la Academia cumple al impulso de vuestro saber, no puede menos que presentarse á la Corporación, en este momento solemne, no diré tímido como escolar ante severo jurado, pero si receloso de que no alcance vuestro asentimiento al parvo trabajo que por precepto reglamentario traigo compuesto para mi ingreso; creed, señores, que ese precepto me lleva como á remolque, pues por voluntad propia nunca me atreviera á levantar la voz en esta casa.

Vengo á ocupar, por vuestros votos, la vacante del malogrado comprofesor Dr. D. Ramón Codina Länglin; no digo á sustituirle, porque difícilmente podría yo reemplazar á quien fué tan ilustre académico como reputado químico, y llego á este sitio nó por mis méritos, pues abrigo el conocimiento de que son bien escasos, sinó por vuestra benevolencia; esto y las circunstancias que mediaron en mi elección, llevan mi agradecimiento á un punto muy superior al que podéis imaginaros.

No tendréis, ciertamente, tratándose de una personalidad de corta historia como la mía, un competidor en el terreno de las ciencias químico-médicas, más sí un leal compañero dispuesto á cumplir deberes y á sacrificarse por la docta Corporación que en este día, para mi memorable, le abre cariñosamente sus puertas. Para expresar mi gratitud bien quisiera ofreceros un trabajo digno de vuestra erudición, mas ello no me es posible; conozco el límite de mis fuerzas, y por otra parte tampoco es abundante el material científico que poseo y del que pudiese escogitar algún asunto que os interesara; pero al fin de ciertas dubitaciones me fijó en un asunto de cierta importancia que por tenerlo estudiado prácticamente me es grato desarrollar y someter hoy á vuestra ilustración. Os diré: algo sobre las *aplicaciones de la crioscopia en las investigaciones físico-químicas*.

Ahora, teniendo en cuenta mi carencia de dotes oratorias, os prevengo que, este discurso, por tal motivo y por su índole, será pobre de aquellas galas y floreos de dicción con que algunos espíritus privilegiados adornan todo lo que sale de su pluma, por árido que sea; bien que, á la verdad una ciencia tan noble, tan seria y tan adusta como la Química no necesita oropeles; que tanto más magestuosa se presenta, cuanto menos ataviada.

En cambio, procuraré molestaros poco rato; seré breve.

Desde larga fecha, ya por el año 1788, J. Balgden físico inglés; experimentó que existía cierta proporcionalidad entre la concentración de las disoluciones y la temperatura á que congelaban; posteriormente Rüdorf (1861), verificó la propia observación confirmada después por Coppet (1871), quien efectuó estudios algún tanto más extensos que estos autores, aumentando las observaciones hechas anteriormente con otras de mayor interés, de las que llegó á deducir que: materias de naturaleza análoga producían el mismo descenso del punto de congelación si estaban disueltas en el agua en cantidades relativas á sus pesos moleculares.

Esta ley fué comprobada por varios autores, pero atendiendo únicamente al agua como disolvente y á las sales en ellas solubles, como cuerpos disueltos, hasta que Rault comunicando gran impulso á estas investigaciones, estudió la disolución de las materias orgánicas, indiferentes en el agua, empleando otros disolventes como la bencina, el ácido acético, el fórmico, el nitrobenzol, fenol, timol y naftalina, pero de una manera especial los dos primeros, deduciendo de sus múltiples experiencias la siguiente ley tan sencilla como importante: *Disoluciones equimoleculares de los diversos cuerpos tienen el mismo descenso del punto de congelación.*

En los estudios de Rault puede decirse que empezó ya la aplicación de la crioscopia en las investigaciones analíticas, extendiéndose en estos últimos tiempos de una manera considerable y hasta algún tanto exagerada en ciertos casos, toda vez que se le ha concedido en algunas ocasiones una importancia que en realidad no merecía, redundando en perjuicio del buen nombre, por decirlo así, de este método de investigación científica.

De estas aplicaciones indudablemente figura en primer término, cuanto se refiere á la determinación de los pesos moleculares de las diversas substancias. Hoy día que, en Química orgánica, se investiga sin cesar descubriendo á cada instante nuevos cuerpos, se acude con

mucha frecuencia á la crioscopia, como procedimiento para determinar el peso molecular de la substancia hallada, pues uno de los caracteres que se buscan en primer término al encontrar un cuerpo nuevo, es su magnitud molecular.

Hasta no hace muchos años la investigación del peso molecular de una substancia, estaba fundada en la determinación del peso específico de sus gases, por los procedimientos de Dumas, Hoffmen, Mayer y otros, todos ellos de buenos resultados, más su campo de acción era muy limitado, dada la dificultad que poseían muchos cuerpos orgánicos de convertirse en vapor sin descomponerse; actualmente, gracias á los estudios físicos de estos últimos tiempos, se disponen ya de medios que permiten alcanzar á aquellas substancias cuyo peso molecular no era posible averiguar con el procedimiento de la densidad de los vapores, ya que de estos estudios se ha deducido que existe una relación entre ciertas propiedades físicas de las disoluciones diluídas y el peso molecular de los cuerpos que contienen disueltos, y como quiera que la solubilidad de las diversas substancias sin que estas se alteren es una propiedad mucho más común que su transformación en vapor, de ahí la utilidad de tales procedimientos físicos en la determinación de los pesos moleculares.

Estas propiedades físicas á que se hace referencia, son: la presión osmótica, la tensión de los vapores, la ebullición y la congelación. A Wantoff y Planc se debe el fundamento teórico de las relaciones que existen entre sus propiedades y los pesos moleculares de los cuerpos.

En la presión osmótica descubrió Wantoff una magnitud que, para las substancias disueltas, tenía la misma significación que la presión del gas para los cuerpos que se encontraban en este estado y observó que dicha presión aumentaba proporcionalmente con la concentración de las disoluciones.

Cuando una disolución de un cuerpo contenida en un vaso semi-permeable (1) se dispone en el seno del disolvente puro, sucede que este atraviesa el vaso para unirse á la solución sin que la substancia

(1) Vaso poroso cuya superficie está recubierta de un precipitado caseiforme como el de hidrato férrico, el de ferrocianuro cuprico y otros.

disuelta pueda pasar á través de aquel para llegar al disolvente; pues bien: si el vaso que contiene la solución está cerrado, al verificarse el paso del disolvente en su interior, se originará una presión que puede muy bien medirse si se une dicho vaso con un manómetro, y la presión que en tales condiciones tiene lugar es lo que constituye la *presión osmótica*. Este fenómeno descubierto por Traube fué detenidamente estudiado en diferentes condiciones por Wantoff y á dicho autor es debida la aplicación que en el mismo hace de la teoría de los gases. Según esta, diferentes gases que en el mismo volumen á igualdad de temperatura están sometidos á idénticas presiones, contienen igual número de moléculas; ó lo que equivale decir que: diversos gases que en el mismo volumen á igualdad de temperatura tienen igual número de moléculas, ejercen igual presión; y habiendo observado Wantoff que la presión osmótica de una disolución aumentaba proporcionalmente con la cantidad de substancia disuelta, se le ocurrió que diversas soluciones que contengan diferentes cuerpos en cantidades equimoleculares tendrían la misma presión osmótica, hipótesis que fué experimentalmente comprobada, después de lo cual se ha considerado ya á la presión osmótica como un procedimiento utilizable en la medida de las magnitudes moleculares de las substancias capaces de disolverse.

Lo propio que ocurre con la presión osmótica, sucede con otras propiedades físicas de las disoluciones. Se ha observado que: cuando se disuelve alguna substancia en un líquido, la presión de su vapor se retarda y esta tensión está tanto más disminuida cuanto mayor es la cantidad de substancia disuelta, y por otra parte se ha comprobado que dicha disminución es directamente proporcional al número de moléculas que contiene disueltas, de manera que: más que de la cantidad de substancia depende directamente de la proporción de moléculas. Así, pues, si dos disoluciones que á igualdad de volúmenes, 1000 c. c. por ejemplo, contengan 222 de ioduro sódico y 58'5 gramos de cloruro del mismo metal. sus vapores tendrán idéntica presión, porque dichas cantidades son precisamente proporcionales á los pesos moleculares de estos cuerpos. De esto se deduce que: soluciones equimoleculares de diversas substancias, sus vapores tienen idéntica tensión.

Con la disminución de la presión del vapor está íntimamente relacionado el aumento del punto de ebullición.

El hecho de que la solución de un cuerpo hierve á un punto tanto más elevado cuanto mayor es la cantidad de substancia disuelta, es sumamente conocido, y se utiliza á diario no solo en el laboratorio sino que también en la industria. Este fenómeno obedece también á las mismas leyes de la tensión del vapor. Teniendo esto en cuenta y recordando lo dicho en la presión osmótica, se comprende fácilmente que determinando el punto á que hierve una disolución de un cuerpo se puede llegar á deducir su peso molecular.

Así como la presencia de substancias disueltas en un líquido obra retardando su punto de ebullición, modifica así igualmente la temperatura á que se congela disminuyéndola tanto más cuanto mayor sea la cantidad de substancia disuelta, ó mejor dicho: cuantas más moléculas contenga en disolución (1).

El estudio de estas propiedades físicas de que se acaba de hacer mención indujeron á Wantoff y á Planck á crear una hipótesis que no viene á ser más que una extensión de la ley de Avogadro la cual puede expresarse en la siguiente forma:

*Soluciones de diversos cuerpos en un mismo líquido que en la misma cantidad de disolvente contengan igual número de moléculas: señalan idéntica presión osmótica, tensión de vapor, punto de ebullición y de congelación.*

Esta ley, explicada de una manera teórica por dichos autores, fué comprobada experimentalmente por Pfeffer y De-Wries.

De todo lo dicho se infiere que: estas propiedades físicas constituyen perfectamente otros tantos métodos para determinar las magnitudes moleculares de los cuerpos. Pero muy raras veces se acude á la presión osmótica dado lo difícil de su técnica y los muchos cuidados que requiere, pocas á la tensión de los vapores y alguna que otra vez á la ebulloscopia; en cambio, el método fundado en el punto

(1) Años antes de la teoría de Wantoff, Rault ya hizo constar la relación que existía entre el punto de congelación de la tensión del vapor de ciertas soluciones y había propuesto averiguar el peso molecular de las substancias fundándose en la determinación del punto á que congelaban las disoluciones de las mismas.

de congelación es el procedimiento que dada su fácil ejecución se utiliza con mayor frecuencia en esta clase de investigaciones, y tanto es así, que, respecto al mismo, puede decirse que es método corriente en todo laboratorio.

Para investigar la magnitud molecular de un cuerpo por este método, es necesario, en primer término, conocer exactamente la constante que posee el líquido que se ha de usar como disolvente. Dicha constante se obtiene averiguando el punto á que congela un disolvente determinado al cual se le ha añadido en diferentes veces 1 gm. molécula de varios cuerpos de composición perfectamente conocida por cada 100 grs. del mismo (1).

Estudiada la constante para un líquido determinado, no hay más que disolver en una cantidad conocida del mismo cierta proporción del cuerpo cuyo peso molecular se trata de descubrir y averiguar el punto á que congela la disolución obtenida. La magnitud molecular de la substancia sometida á la investigación, se deduce luego acudiendo á la siguiente fórmula:

$$M = \frac{100. P. K.}{L c.}$$

en la cual

L representa la cantidad de disolvente empleado.

P » » » de substancia disuelta en L.

C »  $\Delta$

Examinando estos datos se comprende que en 100 de disolvente habrá  $\frac{100 \times P}{c}$

K. Es la constante del disolvente.

M. Representa el peso molecular buscado.

Para llevar á cabo la determinación de la magnitud molecular de un cuerpo por este método, existen varios aparatos como son el de Beckmann, Rault, Paterno, Mayer, Amvers y otros cuya descrip-

- (1) La constante para el ácido acético es 39  
» » » » agua » 18'5  
» » » » benzol » 49  
» » » » a. fórmico » 28

etc.

ción no cabe este lugar, y se encuentra perfectamente detallada en los tratados de física, química orgánica y crioscopia.

De lo expuesto se deduce la gran importancia de este método en la investigación de los pesos moleculares de los cuerpos, pero conviene tener en cuenta que en algunos casos presenta ciertas anomalías; tal ocurre en una serie de sustancias que tienen el grupo hidroxílico OH, como son los fenoles, alcoholes, ácidos y oximas y cuya crioscopia se verifica en disoluciones de benzol.

En estos casos los números que se obtienen son considerablemente muy superiores á los verdaderos y á los que se obtienen determinando el peso específico de los vapores de aquellas sustancias. Estos números dependen además de la concentración de las soluciones y el punto de congelación no es proporcional, en estos casos, á la cantidad de sustancia disuelta.

En las soluciones concentradas en que se obtienen números más altos que los correspondientes á sus pesos moleculares verdaderos, se observa, sin embargo, que disminuyendo la concentración, aparece un descenso de este valor, más ó menos considerable, consiguiendo en muchos casos el valor normal cuando las soluciones son lo suficientemente diluídas.

A pesar de estas excepciones, la ley de Rault se tiene por cierta, considerando á éstas únicamente como simples excepciones de la ley general. Este autor ya recuerda en sus trabajos que se han observado fenómenos parecidos en el método considerado más exacto, ó sea de la densidad de los vapores, toda vez que éstos sólo pueden transformarse en gas de una manera lenta y gradual (como el a fórmico, acético y azufre), y la disminución de la densidad del vapor á medida que aumenta la temperatura en los casos citados, no se necesita atribuirle á una inexactitud de la ley de Avogadro, sino que se puede explicar aceptando que el vapor en temperaturas que no están por encima del punto de ebullición, está compuesto de moléculas complejas, y que sólo á más altas temperaturas se separan las moléculas más sencillas y así puede aceptarse que: las soluciones concentradas de algunas sustancias contienen moléculas complejas y que sólo son disociadas en moléculas más sencillas á medida que disminuye la concentración de la disolución.

En soluciones de ácido acético estas anomalías del punto crioscópico apenas se presentan y las propias combinaciones que en soluciones de benzol dan números erróneos, cuando están disueltas en ácido acético los números que se obtienen son los verdaderos. Según esto parece que el ácido acético presenta un poder de disociación molecular superior al benzol y por esto se recomienda emplear este ácido, siempre que sea posible, como medio disolvente en las determinaciones crioscópicas

Si la substancia cuyo peso molecular se desea investigar es semejante á alguna otra conocida y cual peso molecular está ya determinado, conviene comprobar si aquélla se conduce de una manera análoga con el medio disolvente empleado. Es además indispensable determinar el descenso  $\Delta$  á diferentes concentraciones y únicamente merecen confianza los valores obtenidos cuando se observa una proporcionalidad aproximada entre el punto de congelación y las diversas concentraciones. Estas reglas son parecidas á las que deben seguirse cuando los pesos moleculares se verifican mediante la densidad de los vapores, la cual debe investigarse á diferentes temperaturas para tener seguridad en los resultados.

En el método crioscópico, estas observaciones deben tenerse muy en cuenta á causa de las anomalías anteriormente citadas.

El agua no debe emplearse nunca como medio disolvente en cuerpos cuyas soluciones acuosas conduzcan la electricidad como son los ácidos, bases y sales, pues los electrolitos se separan en parte en sus iones, y en tales casos se obtendrían números excesivamente pequeños.

## LA CRIOSCOPIA EN EL ANÁLISIS DE LA ORINA

Después de la determinación de los pesos moleculares, la aplicación que más importancia tuvo la crioscopia hasta los momentos actuales es en la semiología urinaria.

Las aplicaciones de este método á las investigaciones urológicas son relativamente recientes; á Koranyi se deben los primeros estudios (1897) hechos sobre este importante tema científico

Hoy son ya varios los trabajos publicados sobre el mismo y de ellos los más importantes son los Bernard, Claude L. Baltasar y el de nuestro compatriota el catedrático de Medicina Dr. A. Pi y Suñer. Dichos autores proponen en sus estudios fórmulas para deducir consecuencias especiales, ya sea acerca el estado de permeabilidad renal, ya para seguir un proceso de desintegración nutritiva, ya para averiguar el trabajo de los epitelios renales.

No me ocuparé detalladamente de éstos toda vez que es asunto tratado por algún autor (1) y solamente indicaré de una manera breve su aplicación especial.

Korany, partiendo de su teoria sobre la manera de segregarse la orina, propone la determinación del punto de congelación de este líquido y divide el número obtenido por la cantidad de cloruro sódico que en él existe, cuyo cociente indica como medio para formarse cargo del cambio que tiene lugar, según este autor, entre las moléculas de cloruro sódico y moléculas orgánicas cedidas por la sangre en los conductos uriníferos.

Este cociente representado por  $r = \frac{\Delta}{Cl. Na.}$  tiene por valor medio 1'70.

(1) Pi y Suñer «Un método práctico de crioscopia urinaria.»  
*Revista de Farmacia* núm. 5, año 1905.

L. Bernard, teniendo en cuenta la observación hecha por Koranyi, sobre la relación que existe entre el punto de congelación que presenta la orina y el que presenta el suero sanguíneo que disminuye considerablemente en los enfermos brígticos, se propuso deducir de la misma el estado de permeabilidad de los riñones, y establece una relación entre el punto crioscópico de la orina y el de la sangre

$$r = \frac{\Delta \text{ orina}}{\Delta \text{ suero sanguíneo}}$$
, y cree que cuando el valor  $r$ , se aproxima á la unidad, se pone de manifiesto la impermeabilidad renal.

Bouchard propone la determinación de la molécula media urinaria basándose en las siguientes consideraciones:

El efecto de la perfección de las combustiones de secreción biliar, así como el de otras acciones internas del hígado, es verter en los pulmones al estado de ácido carbónico, ó en el intestino al estado de colessterina, de grasa, jabones y especialmente de ácidos biliares y de pigmento biliar, la mayor cantidad posible de carbono de la albumina en destrucción, y de descargar al organismo de las moléculas que deben escaparse por el riñón. Las moléculas filtran tanto mejor, cuanto más pequeñas, y por otra parte, de todos los cuerpos en solución en el plasma sanguíneo, la urea es la que dializa con mayor rapidez y la que posee la molécula más pequeña (de los cuerpos orgánicos). La nutrición es tanto más perfecta cuanto más completa es la destrucción de la albúmina; y la eliminación será tanto más rápida y completa, cuanto más transformado esté en urea el nitrógeno urinario; ó, en otros términos: la nutrición será tanto más perfecta cuanto más abundantes sean en la orina las moléculas de pequeña magnitud, y en sentido inverso: cuanto mayor sea el número de moléculas grandes, tanto más defectuosa será la nutrición. Estos hechos ticnen lugar también en los compuestos minerales de la orina; tal sucede con el azufre y el fósforo, que se eliminan en estado de sulfato y de fosfato, cuyos pesos moleculares están comprendidos entre 120 y 272, y proceden de la destrucción de moléculas de gran tamaño, como son las de albúmina, nucleo-albúminas y de lecitinas cuyos pesos moleculares varían de 513 á 1.000 y á veces más.

Debido á estas circunstancias M. Bouchard entiende de interés el poder determinar el peso medio de molécula urinaria.

La fórmula de que se vale este autor es la fórmula clásica  $M = \frac{K \cdot P}{\Delta}$  en la cual P representa el peso de las materias disueltas en 100 de orina, deduciendo del mismo el correspondiente al cloruro sódico;  $\Delta$  se obtiene por el ensayo crioscópico y K es la constante, cuyo valor en estos casos es 18'5.

M, indica el peso molecular buscado, el cual varía en el estado de salud de 62 á 68 (1).

Claude y Baltazar fundándose en una serie de trabajos experimentales proponen apreciar el funcionamiento del glomerulo y de la permeabilidad de los epitelios renales deduciéndolos de la determinación de tres índices; el de la diuresis molecular total  $\Delta \times \frac{V}{P}$  ó sea el producto de multiplicar el punto crioscópico que presenta una orina por por la relación que existe entre el volúmen de la misma producido en 24 horas y el peso del individuo de que procede; el de la diuresis de las moléculas elaboradas  $\delta \times \frac{V}{P}$  (2), que representa el

(1) Ejemplo práctico:

Orina que contenga

Extracto seco. . . . . 43'02 grs. por litro (4'30 p. 100)  
 Cloruros . . . . . 11'21 » » » (1'12 » » )  
 Descenso. . . . . -1'59°

El peso de las materias elaboradas será 4'30 — 1'12 = 3'18 p. 100.

Siendo -1'59° el descenso del punto de congelación, y restando de este número el descenso correspondiente al cloruro sódico (que en este caso -0'68, deducido de multiplicar 1'12 cantidad de cloruro sódico, por 0'61 punto de congelación correspondiente á una solución de cloruro sódico, según Bouchard) se tiene el descenso correspondiente únicamente á las materias elaboradas

$$\text{ó sea } 1'59 - 0'68 = 0'91$$

y teniendo estos datos en cuenta, la fórmula será

$$M = \frac{18'5 + 3'18}{0'91} = \frac{58'83}{0'91} = 64'64.$$

(2)  $\delta \times \frac{V}{P}$  se ha deducido de la fórmula  $V \times \frac{V}{P} - \frac{60'5 \times P \times V}{P}$  ó sea  $\frac{V}{P} - (\Delta - 60'5 \times P)$ . En cuyas fórmulas 60'5  $\times$  P representa el número de moléculas de cloruro de sódico, por centímetro cúbico de orina.

Como en 24 horas existe V c.c. de orina, habrá en este líquido  $\frac{60'5 \times V \times P}{P}$  moléculas de dicha sal, ó sean las que ha emitido un individuo en 24 horas, y por kilogramo.

mismo coeficiente anterior al cual se ha restado la influencia que tenía el cloruro sódico en el descenso del punto de congelación de la orina, ya que esta sal después de absorbida con los alimentos es el único cuerpo que se elimina sin haber intervenido en ninguna labor especial en la economía; y el de la relación entre ambos.

Pí y Suñer atendiendo á que la función glomerular del riñón es de filtración simplemente y que la verdadera depuración urinaria tiene lugar en los elementos celulares de los conductos uriníferos, ya por simple acción secretora, ya por ésta, acompañada de cambio de moléculas equivalentes de cloruro sódico, y admitiendo que el cloruro sódico representa la casi totalidad de substancias eliminadas por simple trasudación del glomerulo sin labor ninguna y que los demás compuestos pasan á la orina por la acción segregante del riñón, propone un coeficiente que deduce sencillamente de la determinación del punto crioscópico de la orina, del descenso que corresponde á la cantidad de cloruro sódico que existe en este líquido y de su volumen en 24 horas.

Este coeficiente está representado por

$$d = V(\Delta - D)$$

en la que V es el volumen de orina en 24 horas,

$\Delta$  el descenso del punto de congelación que presenta la orina y d es el descenso correspondiente al cloruro sódico (1).

El número 60'5 indica las centésimas de grado á que congela una disolución de cloruro sódico al 1 % —Según esto, si un líquido tiene p gramos de cloruro sódico el descenso del punto de congelación que le corresponde es  $p \times 60'5$ .

Ejemplo: Líquido que contenga 1'45 % de cloruro sódico, el descenso  $\Delta$  que le corresponde será  $1'45 \times 60'5 = 87'72$  el cual se ha deducido de la fórmula

$$1 : 60'5 = 1'45 : x : x = \frac{60'5 \times 1'45}{1}$$

(1) El descenso correspondiente al cloruro sódico se deduce del hecho de que una solución de dicha sal al 1 % produce un descenso de  $-0'58$  (según Pí y Suñer). Este autor para mayor sencillez de los números que resultan, obtiene el coeficiente indicado verificando la mediación del volumen de la orina sirviéndose del litro como unidad.

Ejemplo práctico:

En una orina que presente  $\Delta = 165$  (ó sea  $-1'65^\circ \text{C}$ ).

Cloruro sódico = 8'15 por litro.

Volúmen en 24 horas 1'350.

El coeficiente Pí y Suñer será  $1'355 (165 - 46'2) = 160'3$ .

El coeficiente Pi y Suñer en la orina del individuo sano varía de 1'15 á 1'75.

Respecto á la preferencia que debe darse á cada uno de estos métodos, puede decirse que depende de las conclusiones que se deseen obtener en cada caso particular, y de las hipótesis que se acepten acerca la manera de segregarse la orina, ya que algunos de ellos están total ó parcialmente basados en ciertas hipótesis más ó menos discutidas y no aceptadas aun por la generalidad.

En la práctica quirúrgica merece especial preferencia el metodo de L. Bernard toda vez que, según él, puede investigarse el estado de permeabilidad de los riñones; más conviene tener en cuenta que no está exento de errores, pues el autor entiende que cuando la relación que existe entre el punto crioscópico de la orina y el de la sangre se aproxima á la unidad, debe deducirse la impermeabilidad renal, afirmación que no puede aceptarse de una manera categórica ya que en los poliúricos el punto de congelación del suero sanguíneo apenas se diferencia del normal, y en cambio el de su orina es muy próximo á 0.

Admitiendo en su totalidad la teoría de L. Bernard, la impermeabilidad renal sería propia de todos los poliúricos y esto no sucede siempre.

Con el coeficiente de Koranyi, unicamente se deduce la actividad epitelial y circulatoria. Según este autor puede afirmarse que cuando el valor  $\frac{\Delta}{\text{Na Cl}}$  es superior á 1'70, y en la condición de que el riñón esté intacto, la circulación renal está retardada.

La fórmula de Bouchard presta su utilidad siempre que el régimen alimenticio y el trabajo del individuo sean uniformes, para interpretar el proceso de desintegración nutritiva; sin embargo adolece del defecto de no intervenir en la misma el dato del volumen de la orina emitida en 24 horas, lo cual puede inducir á errores (1).

Cuando se quiere formar criterio acerca del trabajo epitelial del riñón, puede acudirse de preferencia al coeficiente Pi y Suñer ya por

(1) Véase el trabajo «Un método práctico de crioscopia urinaria», *Revista de Farmacia*, pág. 95, año 1905.

su facilidad en la manera de llevarlo á cabo, ya por lo sencilla que resulta su interpretación.

## LA CRIOSCOPIA EN LAS AGUAS NATURALES MEDICINALES

Los trabajos que se han hecho sobre este particular datan unicamente de estos tres últimos años, siendo contados los autores que á los mismos se han dedicado; en dichos trabajos figuran los nombres de Depierris, Chanor y Dojon Esmonet, Heitz, Casciani, Viallin-Raynard, Carracido y Graux, mereciendo especial mención los de este último.

Cuando un agua de las denominadas minerales se la considera como tal, ó, mejor dicho, como *agua natural medicinal*, no es porque se haya escogido deliberadamente su manantial con el objeto de destinarla á fines terapéuticos, sino porque la mayor parte de las veces su uso ha demostrado, aunque de una manera más ó menos empírica, y en ciertos casos ya de tiempos remotos, sus virtudes medicinales. Reconocidas ya en el agua, aun en esta forma, algunas de sus propiedades médicas, suele seguir entonces el análisis químico, por el qué averiguada su mineralización total y específica, se pone en evidencia su condición de agua natural medicinal.

Para averiguar la denominada mineralización total de un agua, el análisis químico dispone de dos métodos distintos, uno que consiste en determinar la cantidad de residuo salino contenido en cierta proporción de agua, y el otro en el que se evalúa la de cada elemento que en ella existe.

Los números obtenidos al investigar el residuo salino de un agua siguiendo el primero de estos dos metodos, no suelen ser concordantes con los que se deducen de la suma de las cantidades de cada elemento encontrados por el segundo método, ó de la suma de las sales deducidas de una manera hipotética por combinación de los

elementos obtenidos en el análisis; y estas diferencias son debidas, en el primer caso, ya á la temperatura á que se deseca el residuo, ya á la transformación que experimentan ciertas sales al evaporarse el agua; y en el segundo se deben á que los números resultantes del análisis de un agua, son distintos según se consideren las sales anhidras ó hidratadas, carbonadas, ó mono, ó bicarbonatadas y también á la forma en que se unen los elementos para expresar su composición hipotética.

Cuando el químico verifica esta agrupación, tiene en cuenta las propiedades y reacciones que aquella presenta, además de la afinidad de unos elementos con otros, pero para ello no sigue (ni puede seguir, porque no existe) ningún camino fijo. Con esto se comprende que un análisis de una misma agua practicado por dos químicos diferentes, podrá coincidir en cuanto se refiere á las cantidades de cada elemento determinado, pero en cambio es casi seguro que existirán divergencias, á veces notables, al indicar la forma en que se encuentran combinados formando las sales, es decir: al expresar su composición hipotética.

Además, los resultados que se obtienen con el segundo procedimiento nos indican la cantidad de ácidos y óxidos, ó, en términos modernos, de *aniones* y *cationes* que contienen, pero no nos dicen en la forma que éstos están combinados, ni hay actualmente medio químico capaz de demostrarlo; de ahí la imposibilidad de que la suma de las sales obtenida por combinación hipotética de los elementos que existe en un agua, no pueda representar de una manera exacta su mineralización en conjunto.

Ambos procedimientos son, pues, deficientes cuando se trata de interpretar de una manera global y algún tanto precisa el *quantum* por decirlo así, de mineralización de un agua.

Para subsanar estas deficiencias, y teniendo, por otra parte en cuenta ciertas consideraciones acerca la presión osmótica de los líquidos del organismo relacionada con la de las aguas minerales, que puede tener interés en clínica termal, algunos de los autores que hemos citado y especialmente Graux han intentado aplicar la crioscopia á estos fines.

Hasta el presente son ya varias las conclusiones que se han de-

ducido del estudio crioscópico de las aguas dichas minerales, unas que se refieren al análisis químico de estos líquidos y otras á los usos terapéuticos de los mismos; de éstas, algunas son de cierta importancia, si bien conviene tener presente que estos estudios son recientes y precisa sancionarlos con repetidas experiencias.

Una de las utilidades que presenta el conocimiento crioscópico de un agua mineral, tal vez la de mayor interés desde el punto de vista terapéutico, estriba precisamente en poder averiguar la forma en que deben administrarse estos agentes curativos.

Dicha aplicación del método crioscópico, está fundada en los estudios de Depierris, Heitz y Pelon. El primero de estos autores, en su trabajo acerca la técnica del baño nasal, expone la necesidad de corregir el agua de Cauterets, adicionándole la cantidad necesaria de cloruro sódico, para que tenga una concentración molecular que equivalga á una solución de esta sal al 9 por 1,000, pues ha observado que en estas condiciones el agua usada en baños nasales no producía el dolor que causaba sin añadirle el cloruro sódico, dolor que atribuye á la hipotonía del agua de Cauterets, con relación al suero sanguíneo.

M. Heitz ha practicado ensayos parecidos con el agua de Royat, deduciendo que la acción de esta agua sobre las mucosas se modificaba considerablemente por adición de cierta cantidad de cloruro sódico, el que influyendo en el agua unicamente en el sentido físico, la transforma en un líquido cuyo punto de congelación sea parecido al de la sangre. En su trabajo, cita varios casos en que no siendo tolerada en baños nasales, los enfermos la soportaban perfectamente después de adicionarle el cloruro.

Al propio tiempo recuerda dos casos en que el agua del manantial *Eugénie*, usada en pulverizaciones produjo irritación de las amígdalas y de la faringe, inconvenientes que cree solventar corrigiendo el agua en la forma ya indicada.

Lo que sucede en estas aguas en tratamientos locales, también ocurre á veces al emplearla en bebida; y hace constar que á ciertos individuos que no resisten el agua de las fuentes *Eugénie* y *Saint Victor* usada al interior, á causa de la proporción considerable de bicarbonato ferroso que contienen, se les puede administrar, sin que

les cause molestia alguna, prévia adición de la cantidad necesaria de sal común.

Henri Pelon, ha verificado también estudios análogos con las aguas sulfuradas de Luchon, después de los cuales ya no las emplea directamente en gargarismos, pulverizaciones y duchas nasales, sino después de transformadas en isotónicas mediante adición del cloruro sódico en la cantidad conveniente. Desde que ha seguido esta modificación dice no haber observado ningún efecto congestivo ni desagradable con el gargarismo y la irrigación nasal.

Por lo expuesto puede deducirse la utilidad práctica del conocimiento crioscópico de las aguas minerales.

Bajo el punto de vista científico ó teórico, también tiene su interés, pues teniendo en cuenta que la crioscopía no es más que una expresión de la presión osmótica, se ha intentado explicar la manera como actúan ciertas aguas minerales, una vez conocido su punto de congelación.

Estos líquidos presentan su punto de congelación tanto más inferior á 0° cuanto mayor sea la disociación de las sales que contengan disueltas; y el conocimiento de este grado de ionización puede tener su interés en Hidrología

M. Alberto Robin opina que la acción terapéutica bien manifiesta de ciertas aguas muy poco mineralizadas es debida al grado de ionización de sus elementos y apoya este argumento atendiendo al hecho de que la presión osmótica de un agua mineral es superior á la que presenta una disolución preparada con las mismas sales que contiene dicha agua y en idénticas proporciones, á la vez que con las teorías de Arrhenus en las que se admite que en estas aguas poco mineralizadas, las sales existen disociadas en sus elementos á los que se dá el nombre de iones libres, y á cuya actividad se atribuye la acción terapéutica de estos líquidos.

El mecanismo de la acción purgante de algunas aguas se ha querido explicar también después de conocer su punto crioscópico. A M. Esmonet se deben los únicos trabajos sobre este particular.

En el análisis ó ensayo de estos líquidos presta su utilidad especialmente para comprobar las variaciones que puedan experimentar en su composición, ó para averiguar las que pueda sufrir el agua una vez separada del manantial y transportada en botellas, forma casi exclusiva para usar estos líquidos fuera de su manantial.

El conocimiento de algún carácter físico ó químico de un agua, que pueda dar idea bastante exacta del conjunto de su mineralización, es indudablemente un dato de sumo interés en el terreno de la práctica, pues de no disponer del mismo es preciso acudir á ensayos detenidos para llegar á conocer su mineralización. Y este carácter se encuentra precisamente en el punto de congelación de estos líquidos.

Un caso práctico puede dar idea de esta utilidad.

Se trata del agua de la «Font Picant» de Argenton; antiguamente existía un solo manantial, mas el actual propietario con el intento de captar el agua que pudiera perderse pues el manantial había disminuído desde algún tiempo; construyó dos pozos próximos al primitivo manantial, los que comunicaban con una mina de pocos metros de longitud; conducida el agua al exterior valiéndose del desnivel del terreno se hicieron ensayos organolépticos comparativos entre las dos aguas, deduciendo de ellos, que: el agua procedente de los pozos nuevos tenía un sabor menos picante y agrillo que la del primitivo manantial. Ahora bien, cabiendo la posibilidad de que el agua del pozo más próximo al antiguo manantial sea igual á esta, y que la del otro pozo sea agua simplemente potable y venga á diluir la otra, se ha planteado el problema de hacer un ensayo para dilucidar lo cierto; ensayo que en este caso fué la simple determinación del punto crioscópico y para lo cual se determinó dicho número en las dos aguas, resultando el agua que podríamos denominar nueva, ó reciente, 0'005 de grados más inferior que la antigua; actualmente se ha cerrado ya la comunicación de los pozos, para aislar bien sus aguas, y después pasado algún tiempo se determinará su punto de congelación de cuyas diferencias, en caso de que existan, dependerá tal vez el juicio que pueda formarse de ellas.



## LA CRIOSCOPIA EN EL ANÁLISIS DE LA LECHE

Una de las falsificaciones más frecuentes de la leche es indudablemente *el aguado*. Cuando á una leche se le ha añadido agua, sus propiedades físicas difieren algún tanto de la leche natural, pues se observa que su opacidad es menos pronunciada, el sabor es acuoso y el líquido adquiere un aspecto ligeramente azulado.

Para descubrir de una manera aproximada este fraude en la práctica corriente industrial, y aun á veces en los laboratorios, se emplean ciertos aparatos como son el denominado Pióscopo y el butirómetro de Langlet.

Con el primero se investiga el aspecto que presenta la leche contenida entre dos discos, uno de cauchú y otro de vidrio, comparándolo luego con una serie de colores que lleva el aparato, correspondientes al aspecto que ofrece la leche pura, ligera en crema, rica en dicho cuerpo, descremada, aguada y muy aguada.

El butirómetro de Langlet es un aparato parecido al Pióscopo y su fundamento es también el mismo. El uso de estos aparatos está algún tanto extendido, mas hemos de hacer constar que sus indicaciones no son nunca lo suficiente precisas para que puedan deducirse conclusiones categóricas utilizables en el laboratorio del químico. Por otra parte, su manejo requiere una práctica considerable; el operador no acostumbrado á ellos, difícilmente observa diferencias entre la leche natural y la que se ha falsificado por adición de agua, dificultad que aumenta cuando esta adición no es en cantidades algo crecidas.

El simple exámen de la densidad que en la práctica corriente se verifica mediante areómetros especiales, es igualmente insuficiente para dictaminar acerca el aguado de una leche. Conocido es el fenómeno, de que, este líquido cuando natural, posee una densidad inferior á la leche descremada; teniendo esto presente, se comprende

fácilmente que una leche podrá ser objeto de falsificación, separándole la crema y añadiendo luego agua, hasta que el líquido resultante tenga una densidad igual á la leche natural no descremada, pasando desapercibido el fraude si se diera crédito únicamente á las indicaciones de un lactodensímetro, ó de una balanza de Mohr.

Para descubrir el aguado de este líquido precisa acudir á su análisis químico completo, comparando los resultados obtenidos con las constantes que suele presentar la leche pura, mas este método aparte de ser largo en su ejecución algunas veces es insuficiente para descubrir la adición de agua, por la razón de que la composición de las leches es distinta según sea su procedencia.

En estos últimos tiempos se ha intentado aplicar la crioscopia al exámen de las leches, creyendo que ésta había venido á resolver el problema de poder dictaminar acerca la bondad de las mismas, en cuanto al aguado se refiere, por la simple inspección de su punto crioscópico.

A M. Beckmann se debe la primera observación sobre la crioscopia de la leche, mas el que intentó su aplicación al reconocimiento de su aguado fué M. Winter.

Según M. Winter (1), la determinación del punto de congelación de una leche, constituía el procedimiento más rápido para apreciar la adición de agua, afirmando en sus trabajos que toda leche cuyo punto crioscópico sea inferior á 0'55, debe considerarse como leche aguada, y propone la siguiente fórmula para descubrir la cantidad de agua añadida.

$$E = \frac{V (\Delta - \Delta')}{\Delta}$$

En la que, E representa la cantidad de agua añadida en el volumen V de leche, siendo  $\Delta$  el descenso normal y  $\Delta'$  el descenso obtenido en el ensayo verificado.

Según Winter el valor medio de  $\Delta$  para la leche es 0'55.

Además de los trabajos de Winter existen también otros, en los

(1) M. Winter. Température de congelation des liquides de l'organisme. Application á l'analyse du lait. Bull. Soc. Chim. 3-T. XXII p. 1101.

que se pretende lo propio. Parmentier era partidario acérrimo del método crioscópico para apreciar el aguado de una leche (1).

En el Boletín de la Sociedad Agrícola Mexicana, aparecieron también unos datos de los cuales se propone deducir la cantidad de agua añadida á una leche, según el punto de congelación que esta presente.

<u>Temperatura de congelación <math>\Delta</math></u>	<u>Agua por 100</u>
0'50	10
0'46	16
0'44	20
0'42	24
0'40	27
0'36	34

Realmente, cuando una leche presenta el punto de congelación inferior al normal, puede asegurarse el fraude de este líquido por adición de agua, mas no es posible deducir del mismo la cantidad de agua añadida, ni tampoco dar crédito al punto crioscópico que presente una leche para asegurar su pureza.

Es cierto que la determinación del punto de congelación de una leche hubiera sido el medio más rápido y fácil para poder dictaminar acerca de su bondad, mas el falsificador en cuanto tiene conocimiento de algún método que pueda descubrir su fraude, procura burlarlo, y esto ha sucedido con la crioscopia de la leche. Efectivamente, si á una leche aguada se le adiciona cierta cantidad de glicerina, bicarbonato sódico, ó alguna otra sal, ó bien si el aguado se verifica por adición de líquidos isotónicos (solución de azúcar ó sales) el punto crioscópico que por adición del agua se hubiera aproximado á cero, vuelve otra vez al punto normal

Esto ha demostrado Desmouliere en una memoria que presentó á la Sociedad de Farmacéuticos de París á últimos del 1904; lo propio afirma M. Lajoux (2), y esto he comprobado también en una serie de

(1) La cryoscopie du lait et ses applications. Presse Medicale 1903-T. 1. p. 269.

(2) M. Lajoux. C. R.

ensayos que llevo efectuados, en los que he podido observar entre ellos, que una leche natural á la que se había adicionado un 20 % de una mezcla de agua y glicerina conteniendo de esta última un 2 %, el valor  $\Delta$  fué  $-0.57$ ; en otra leche pura que se le adicionó un 30 % de la misma mezcla el valor  $\Delta$  fué  $-0.54$ , y en otra muestra de leche pura que se le añadió un 30 % de solución de cloruro sódico (al 9.5 por mil) el valor  $\Delta$  fué de  $0.57$ , números comprendidos perfectamente dentro de los límites que presenta el punto crioscópico de la leche natural y estos datos nos demuestran palpablemente que por el simple exámen del punto de congelación que presenta una leche es imposible descubrir su aguado, toda vez que pasan completamente desapercibidas adiciones de un 30 % de agua que contenga un 2 % de glicerina, ó de un 30 % de una solución de cloruro sódico al 9.5 por mil, ó de otras soluciones de diversas sales, con tal que dichas soluciones tengan su punto de congelación igual al de la leche, pues en este caso el aguado no es posible descubrirlo por el método crioscópico por considerable que sea la cantidad de solución añadida.

En vista de esto, sería forzoso relegar al olvido la crioscopia de la leche y volver otra vez al análisis químico completo de este líquido, cuando se desee investigar su pureza, ó, á lo más, conceder á la crioscopia una importancia secundaria, la de un dato más en el análisis de la misma, utilizable únicamente en los casos que el valor  $\Delta$  obtenido fuera muy diferente del valor  $\Delta$  normal.

M.M. Lasage et Dougier recordando que el punto de congelación de una leche se modifica considerablemente por la fermentación, y que la adición de soluciones isotónicas á este líquido, impide descubrir su falsificación, proponen determinar la resistencia eléctrica, pues si bien es verdad que las soluciones isotónicas presentan el mismo punto de congelación, en cambio raramente son isoelectricas; pero para medir la resistencia eléctrica de una leche deben emplearse el puente de Kollrauchs ó el teléfono á doble corriente, aparatos que si bien son precisos, en cambio son algún tanto costosos y que aparte de su uso limitado son de un manejo difícil.

Habiendo comprobado lo dicho por Desmouliere y teniendo en cuenta las dificultades que presenta el método propuesto por Lasage et Dougier, emprendí una serie de trabajos, con el ánimo de arrancar

alguna utilidad de un método tan rápido y fácil de ejecutar como es el crioscópico.

De mis ensayos pude deducir que: la simple investigación del punto crioscópico de una leche acompañado de la determinación de la densidad de su suero obtenido por el procedimiento que más adelante expongo, son suficientes para poder descubrir la adición del agua siempre que no sea inferior al 5 0/0.

Es cierto que el punto crioscópico de una leche, en sí, nada indica; como también es indudable que del exámen de su densidad ninguna conclusión puede deducirse, pero he observado en los ensayos que llevo efectuados, que en la leche natural, existe una relación constante entre el valor  $\Delta$  y la densidad de su suero, constante que varía entre los límites muy próximos.

Mas antes de establecer el valor de esta constante empecé averiguando la relación que existia entre el valor  $\Delta$  de varias leches de pureza garantizada por el análisis y su densidad, con el objeto de obtener un cociente ó constante especial para la leche pura; para deducir este cociente, dividía el número correspondiente al descenso del punto de congelación de la leche, por las tres últimas cifras correspondiente, á su densidad, multiplicando finalmente el resultado por 10.

En cinco muestras examinadas consecutivamente obtuve números concordantes que variaban de 1'62 1'65; pero en la muestra de leche número 6 observé que dicho número se diferenciaba considerablemente de los anteriores.

Véase el adjunto cuadro: