



Revista de la Asociación Estudiantes de FARMACIA

NOVIEMBRE-DICIEMBRE 1917

Director: Roque A. Masetti—Administrador: José Voigt—Secretario de Redacción: Demócrito González
Redactores: Emma A. Jourdam, M. A. Martínez Catalán, José R. Díaz, Juan C. Chiarino

AÑO I

DIRECCIÓN Y ADMINISTRACIÓN
INSTITUTO DE QUÍMICA - (FACULTAD DE MEDICINA)

Nos. 11-12

EL DESCENSO CRIOSCÓPICO

ALGUNAS DE SUS APLICACIONES COMO DATO CLÍNICO

En el adjunto sistema de coordenadas han sido llevadas las temperaturas, expresadas en grados centígrados, en abscisas; y las tensiones de vapor, expresadas en milímetros de mercurio, en ordenadas. La línea AH representa las tensiones del vapor de agua frente a su faz líquida, para las temperaturas comprendidas entre 0° y $+t$; la línea A'H representa a su vez dichas tensiones para las temperaturas comprendidas entre 0° y $-t$, se refiere

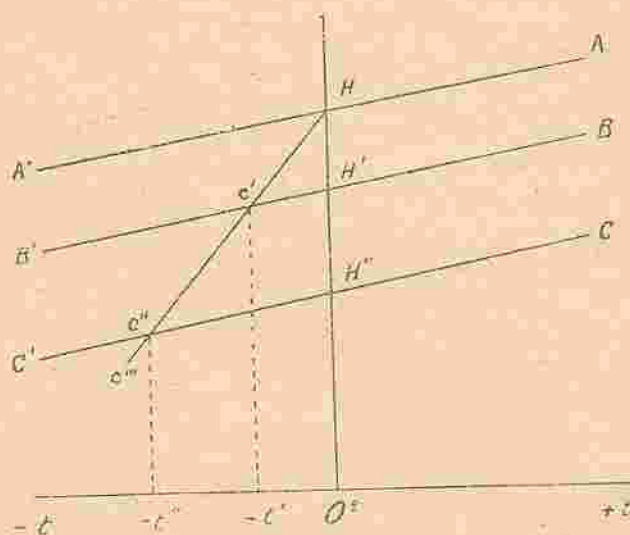


Fig. 1

pues al agua presentando el fenómeno de la sobrefusión; la línea HC''' representa a su vez las tensiones del vapor de agua frente a su faz sólida, el hielo. En el punto H las tensiones del vapor de la faz líquida y de la faz sólida son idénticas. los dos estados coexisten produciéndose por consiguiente la fusión, la lectura sobre la abscisa nos indica que ese fenómeno se produce a

la temperatura de 0° , a condición que la presión exterior sea invariablemente de 760 m. m., siendo esta la presión exterior, que se ha tenido en cuenta al construir este sistema.

Se observa además que para una misma temperatura las tensiones del vapor de agua en sobrefusión y las del hielo, son distintas, siendo siempre las del agua, superiores, esto es lo que explica la inestabilidad del agua a una temperatura inferior a 0° en la cual se introduce una pequeña partícula de hielo, toda el agua se congela bruscamente, puesto que tiende a prevalecer de las dos tensiones la menor de acuerdo con la ley descubierta por Watt. Este fenómeno sigue también otra importante ley. «Lo que está en equilibrio bajo un punto de vista deberá estarlo bajo todos los puntos de vista, inversamente lo que no está en equilibrio bajo un punto de vista no deberá estarlo bajo ningún punto de vista». En el caso de la fusión puesto que existe un equilibrio entre las tensiones de vapor de las dos fases, existe un equilibrio entre las mismas, mientras que el caso segundo el equilibrio no existe puesto que tampoco existe entre las tensiones respectivas.

La línea BB' representa las tensiones del vapor de agua de una solución acuosa, a primera vista se observan dos fenómenos importantes, ha habido una disminución de las tensiones del vapor y un descenso en el punto de fusión o de congelación C', además si se prolongase la ordenada y se trazase en los 760 m. m. una paralela a la abscisa, se observaría que la temperatura leída sobre esta, correspondiente al punto donde se corta aquella con la coordenada H'B, también prolongada, representándonos el punto de ebullición sería superior a 100° , indicándonos que la solución no hierve a 100° como el agua, sino a una temperatura superior.

Si se tratase aún de otra solución más concentrada, la curva correspondiente, descendería aún más por debajo de la BB' y tanto más cuanto más concentrada, y por idénticas deducciones a las ya expuestas su punto de congelación descendería y su punto de ebullición aumentaría en las mismas proporciones.

Pero el fenómeno más importante es el siguiente, cuando las concentraciones de varias sustancias, distintas en peso, pero siendo estos proporcionales a sus Pesos Moleculares o aún sus propios Pesos Moleculares, las curvas que representarían las tensiones de sus vapores de agua, serán idénticas. Así por ejemplo el Agua oxigenada cuyo P. M. es 34 y la Urea cuyo P. M. es 60, hallándose disueltas en las proporciones de 17 y 30, darán dos soluciones teniendo ambas una curva superponible.

Admitamos momentáneamente para fijar bien las ideas que la línea CC, representa las tensiones de una solución cuya con-

centración es el Peso Molecular de una substancia cualquiera; salta a la vista que el punto C' será idéntico para todas las soluciones de ese mismo disolvente, exactamente lo mismo ocurrirá con el punto de ebullición y con la disminución de la tensión del vapor.

De lo dicho anteriormente se deducen estas importantes leyes.

1.^a Ley. La adición de una substancia soluble en un disolvente puro, produce 1.^o una disminución de las tensiones de su vapor 2.^o un descenso de su punto de congelación, 3.^o un aumento en el su punto de ebullición.

2.^a Ley. Las disminuciones de las tensiones del vapor y del punto de congelación, y el aumento del punto de ebullición, son proporcionales a la concentración.

Representando por p' y p'' los pesos, t' y t'' las disminuciones de las tensiones de vapor, e' y e'' disminuciones en el punto de congelación, e' y e'' los aumentos en el punto de ebullición, tendremos estas serie de razones.

$$\frac{p'}{p''} = \frac{t'}{t''} = \frac{e'}{e''} = \frac{e'}{e''} \quad (1)$$

Existe pues, de acuerdo con esta fórmula una proporcionalidad entre las disminuciones de las tensiones del vapor, del punto de congelación y los aumentos de los puntos de ebullición, esta proporcionalidad se hace aún extensiva, como veremos más adelante, a la presión osmótica. Dos soluciones pues que coincidan en uno de estos datos coincidirán en todos.

Las proporcionalidades que acabamos de exponer, pueden también obtenerse geométricamente observando las gráficas del esquema.

Los triángulos $C'HH'$ y $C''HH''$ son semejantes, por consiguiente

$$\frac{HH'}{HH''} = \frac{C'H'}{C''H''}$$

pero las líneas $-t'O^o$ y $-t''O^o$ son proporcionales a $C'H'$ y $C''H''$ pues son estas paralelas y aquellas sus proyecciones sobre una misma horizontal luego:

$$\frac{C'H'}{C''H''} = \frac{-t'O^o}{-t''O^o} \quad ; \quad \frac{HH'}{HH''} = \frac{-t'O^o}{-t''O^o}$$

Vemos pues que existe una proporcionalidad entre la disminución de las tensiones del vapor y las disminuciones de los puntos de congelación de dos soluciones de distinta concentración.

Por idéntica forma, puede llegarse a demostrar la relación existente entre estos datos y los aumentos en el punto de ebullición.

En párrafos anteriores hicimos referencia a la proporcionalidad existente entre los fenómenos ya estudiados y la presión osmótica; para demostrarla se ha obtenido por deducciones teóricas pero rigurosamente exactas fundadas exclusivamente en las leyes que rigen los fenómenos relativos a la presión osmótica un sistema de coordenadas (fig. 2).

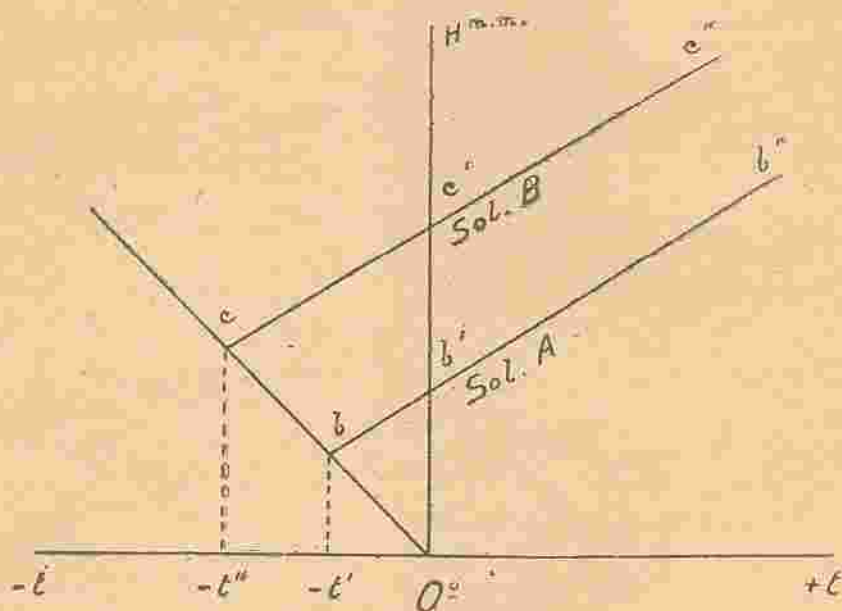


Fig. 2

Las temperaturas han sido llevadas en abscisas y las tensiones o presiones osmóticas en ordenadas. El punto O° representa el punto de fusión del agua, su presión osmótica como se ve es nula, la recta $b b''$ representa las presiones osmóticas de una solución A, la recta c y c'' las presiones de otra solución B, más concentrada, por consiguiente su tensión osmótica es mayor y su punto de congelación c será inferior al de la solución A, obsérvese además que la tensión aumenta con la temperatura (Ley de Gay-Lussac), y que en el punto de congelación se modifica la presión osmótica debido a la substración de disolvente. Vamos a demostrar por un procedimiento análogo al anterior que existe una proporcionalidad entre las presiones osmóticas y el descenso en el punto de congelación, y por consiguiente, se hace esta extensiva a los otros dos fenómenos por su recíproca proporcionalidad.

Los triángulos $c c' O^{\circ}$ y $b b' O^{\circ}$ son semejantes, por consiguiente

$$\frac{c O^{\circ}}{b O^{\circ}} = \frac{c' O^{\circ}}{b' O^{\circ}}$$

por otra parte los triángulos $-t'' c O^o$ y $-t' b O^o$ son también semejantes y tendremos

$$\frac{c O^o}{b O^o} = \frac{-t'' O^o}{-t' O^o} \quad \therefore \quad \frac{c' O^o}{b' O^o} = \frac{-t'' O^o}{-t' O^o}$$

Existe además un procedimiento demostrativo clásico, por el absurdo, que nos conduce a idéntica finalidad.

Supongamos un recipiente cerrado, conteniendo dos soluciones poseyendo una misma disminución en la tensión del vapor, separadas ambas por una pared semipermeable, y dejando en la parte superior un espacio libre.

Admitamos que no tienen la misma tensión osmótica, supongamos que de la solución A, pasa a través de la pared agua pura por efecto de esa misma presión; disminuirá pues la concentración de la solución B, aumentando por consiguiente la tensión de su vapor, el cual será absorbido por la solución A, para restablecer el equilibrio y al mismo tiempo predominar la tensión menor, a su vez recupera líquido y su presión osmótica permanece constante efectuándose por consiguiente un ciclo interminable, un verdadero continuo movimiento cuya existencia ha sido científicamente rechazada por cuanto ello implicaría aceptar la creación de la energía, sus presiones osmóticas deberán pues ser idénticas.

3.^a Ley. Las soluciones de diferentes sustancias en un mismo disolvente, cuyos pesos son sus Pesos Moleculares o proporcionales a estos tendrán idénticos descensos en las tensiones de su vapor y en el punto de congelación e igual aumento en su punto de ebullición.

Así en la fórmula (1) donde p'' representase un Peso Molecular, tendríamos:

$$\frac{p'}{PM} = \frac{t'}{K_i} \quad \frac{c'}{K_c} = \frac{e'}{K_e}$$

Estas particularidades constituyen la base de los procedimientos más prácticos para la determinación de Pesos Moleculares de ciertas sustancias, que no son subceptibles de ser obtenidos por otros métodos, basta conocer, por ejemplo, en el caso del descenso del punto de congelación los datos p' , c' y K . de la fórmula $\frac{p'}{PM} = \frac{c'}{K}$ para conocer la incógnita PM.

Debemos hacer notar que cuando se trata de sales en solución, es decir sustancias susceptibles de dar iones, los fenómenos

ocurren en una forma distinta, un Peso Molecular de Cloruro de Sodio dará un descenso doble en el punto de congelación (2K) y por consiguiente un Peso Molecular doble (2 PM), esto es debido a que el ión Na^+ por una parte y el ión Cl^- por otra, actúan como verdaderas moléculas libres, es la molecularidad de los iones, esta anomalía, fué estudiada por Arrhenius y motivó su célebre teoría sobre la disociación electrolítica.

Lo que acabamos de ver nos conduce por otra parte a anotar este otro hecho; que las moléculas producen independientemente, un descenso; es lo que más adelante veremos con el nombre de Descenso Molecular Total.

4.^a Ley. El valor de las constantes K_1 , K_c y K_v depende de la naturaleza del disolvente.

Las determinaciones de la disminución en la tensión del vapor (Tonometría), del aumento en el punto de ebullición (Ebullioscopia), y aún la medida de la presión osmótica son experiencias que requieren mucha delicadeza y sumamente difíciles de realizar, esta dificultad se obvia precisamente por esa relación inmutable entre los cuatro fenómenos que hemos estudiado; bien conocido es tecnología farmacéutica la obtención de sueros isotónicos por los procedimientos crioscópicos.

Determinación Crioscópica

El aparato utilizado para esta operación es el representado en la figura 3; en el recipiente R se introduce por la parte c cierta cantidad de éter sulfúrico, substancia esta que al evaporarse produce el enfriamiento necesario para producir la congelación; en el espacio anular E. A. se pone alcohol, líquido que no se congela a esas temperatura y que permita sacar libremente la probetita p. y en la cual se introduce la substancia a congelar. A es un agitador cuyo objeto es del hacer uniforme la temperatura, favoreciendo así la rapidez de la congelación. La abertura C se pone en comunicación por medio de un tubo de cautchouc con una trompa de hacer el vacío; C' se puede dejar en comunicación con el aire atmosférico directamente o por intermedio de un frasco desecador conteniendo Acido Sulfúrico. El tubo C'' que como se ve llega hasta la base del recipiente y está oradado en su parte inferior tiene por objeto hacer pasar el aire a través del líquido etéreo aumentando considerablemente su superficie de evaporación, cosa esta que se produce al disminuir la presión interior por la acción de la trompa. El termómetro T que constituye indudablemente la parte más importante de este aparato, está dividido en centésimas de grado.

Para determinar utilizando este procedimiento el peso Mole-

cular de una substancia se procede de la manera siguiente. Es necesario ante todo hallar el grado 0 del termómetro, para lo cual se introduce en la probetita p., una pequeña cantidad de agua destilada y se produce la evaporación del éter haciendo funcionar la trompa de vacío, hasta que se produzca la congelación del agua, se verá en efecto que el termómetro desciende y que luego sube bruscamente hasta permanecer estacionario, esto aparece siempre debido al fenómeno de la sobrefusión, si el mercurio

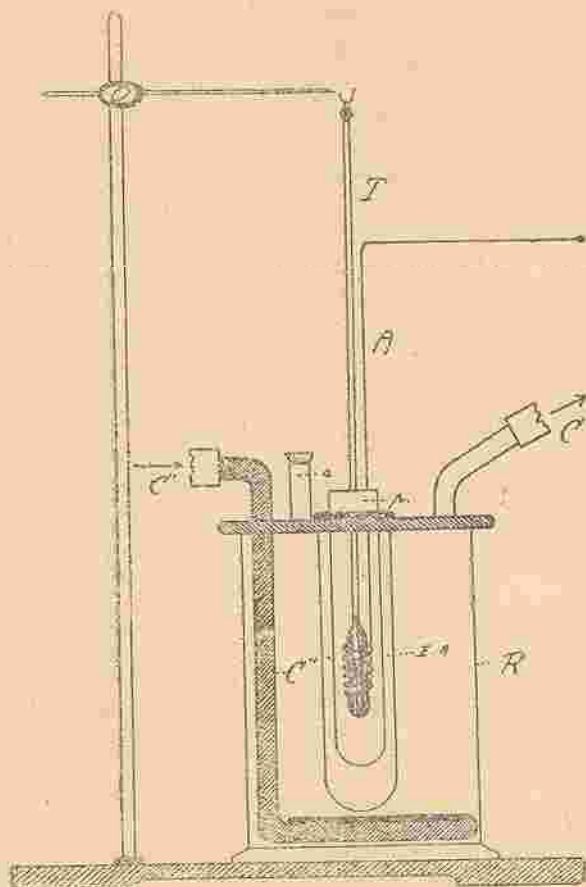


Fig. 1

rio permanece inmóvil a una temperatura superior a 0°, es necesario restar esa cantidad a los datos obtenidos ulteriormente si a la inversa es por debajo se suma.

La fórmula que se deberá aplicar para este caso es como sabemos, siendo $K = 18,4$.

$$\frac{p}{PM} = \frac{c}{18,4} \quad PM = 18,4 \times \frac{p}{c} \quad (2)$$

Debemos advertir que la constante 18,4 se refiere a una concentración *por ciento* igual a un Peso Molecular, por consiguiente para obtener el valor de c , será necesario producir la con-

gelación de una solución cuya concentración sea a su vez de p por ciento bastará pues pesar una cantidad de la substancia y llevarla a 100 centímetros cúbicos con agua, procediendo luego a conocer su punto de congelación introduciendo una pequeña cantidad de esta en la probetita especial, aún en el caso que esto no fuese posible por circunstancias especiales se determina por medio del cálculo, conociendo el peso de la substancia disuelta y el volumen de disolvente, la cantidad de ésta que estaría disuelta en 100 centímetros cúbicos de agua, por ej: supongamos 0, g 12 de una substancia disuelta en 23 cc³ de disolvente

$$\left. \begin{array}{l} 0,12 - 23 \\ x = 100 \end{array} \right\} x = 0,52$$

de una manera general, si se llama g el peso de substancia, G el volumen de agua la fórmula 2 se transforma, a esta otra, expresando el valor de p , en función de g , G y 100

$$PM = 18.4 \times \frac{100 \text{ g}}{G \text{ c}}$$

La Crioscopia como dato clinico

El punto de congelación de la orina normal es sumamente variable, cosa ésta fácil de explicarse teniendo en cuenta la complejidad de su composición química, como se podrá ver más abajo no hay concordancia alguna entre los datos emitidos por algunos autores.

Bouchard	— 0°59	a	— 2°24
Koranyi	— 1°30	»	— 2°20
Winter	— 0°55	»	— 1°35

Pero la importancia mayor de la Crioscopia de las orinas, reside especialmente en la determinación de ciertos datos, relacionados con la secreción renal y que dan cuenta, de la marcha de ciertas funciones del organismo humano.

Coefficiente de Bouchard

Este autor aprecia el trabajo que ejerce el aparato digestivo, frente a las substancias albuminoideas, sabido es que la urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ cuyo PM es 60, es el último término de la desintegración de la molécula albuminoide, un organismo que funciona mal, presenta productos de desintegración superiores, tales son los amino-ácidos, su trabajo pues no ha sido perfecto, conside-

cular de una substancia se procede de la manera siguiente. Es necesario ante todo hallar el grado 0 del termómetro, para lo cual se introduce en la probetita p., una pequeña cantidad de agua destilada y se produce la evaporación del éter haciendo funcionar la trompa de vacío, hasta que se produzca la congelación del agua, se verá en efecto que el termómetro desciende y que luego sube bruscamente hasta permanecer estacionario, esto aparece siempre debido al fenómeno de la sobrefusión, si el mercurio

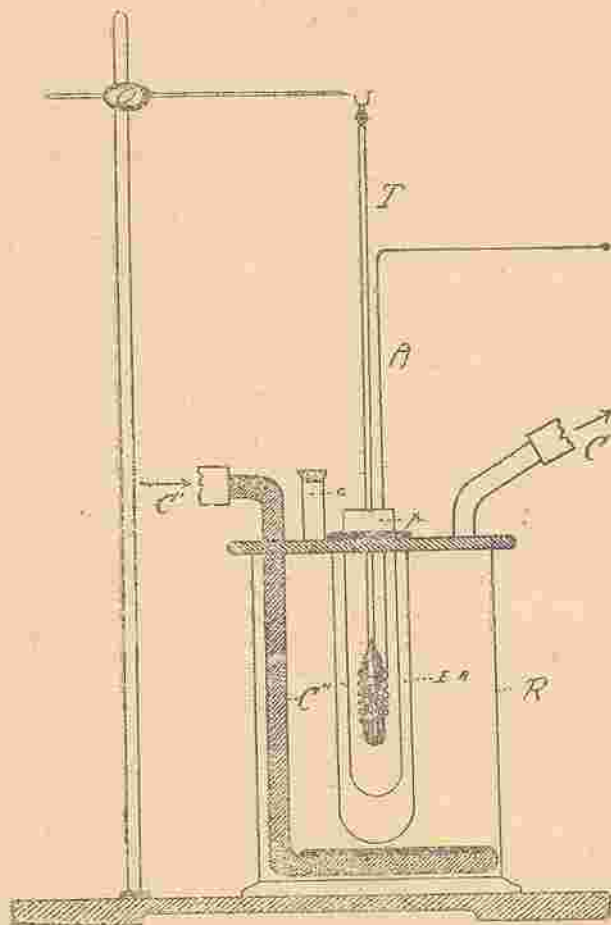


Fig. 3

no permanece inmóvil a una temperatura superior a 0°, es necesario restar esa cantidad a los datos obtenidos ulteriormente si a la inversa es por debajo se suma.

La fórmula que se deberá aplicar para este caso es como sabemos, siendo $K = 18,4$.

$$\frac{p}{PM} = \frac{e}{18,4} \quad PM = 18,4 \times \frac{p}{e} \quad (2)$$

Debemos advertir que la constante 18,4 se refiere a una concentración *por ciento* igual a un Peso Molecular, por consiguiente para obtener el valor de e, será necesario producir la con-

gelación de una solución cuya concentración sea a su vez de p por ciento bastará pues pesar una cantidad de la substancia y llevarla a 100 centímetros cúbicos con agua, procediendo luego a conocer su punto de congelación introduciendo una pequeña cantidad de esta en la probetita especial, aún en el caso que esto no fuese posible por circunstancias especiales se determina por medio del cálculo, conociendo el peso de la substancia disuelta y el volúmen de disolvente, la cantidad de ésta que estaría disuelta en 100 centímetros cúbicos de agua, por ej: supongamos 0, g 12 de una substancia disuelta en 23 cc³ de disolvente

$$\left. \begin{array}{l} 0,12 - 23 \\ x - 100 \end{array} \right\} x = 0,52$$

de una manera general, si se llama g el peso de substancia, G el volúmen de agua la fórmula 2 se transforma, a esta otra, expresando el valor de p , en función de g , G y 100

$$PM = 18.4 \times \frac{100 \text{ g}}{G \text{ c}}$$

La Crioscopia como dato clinico

El punto de congelación de la orina normal es sumamente variable, cosa ésta fácil de explicarse teniendo en cuenta la complejidad de su composición química, como se podrá ver más abajo no hay concordancia alguna entre los datos emitidos por algunos autores.

Bouchard	— 0°59	a	— 2°24
Koranyi	— 1°30	»	— 2°20
Winter	— 0°55	»	— 1°35

Pero la importancia mayor de la Crioscopia de las orinas, reside especialmente en la determinación de ciertos datos, relacionados con la secreción renal y que dan cuenta, de la marcha de ciertas funciones del organismo humano.

Coefficiente de Bouchard

Este autor aprecia el trabajo que ejerce el aparato digestivo, frente a las substancias albuminoideas, sabido es que la urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ cuyo PM es 60, es el último término de la desintegración de la molécula albuminoide, un organismo que funciona mal, presenta productos de desintegración superiores, tales son los amino-ácidos, su trabajo pues no ha sido perfecto, conside-

ra este autor que la nutrición es tanto mejor cuando el PM de la sustancia elaborada es más próximo a 60.

Para determinarlo se opera de la manera siguiente: Se dosifican previamente los cloruros, y la glucosa si existe; y se determina la cantidad de estos elementos que contiene 100 gr. de orina. Supongamos sea una cantidad p . Por otra parte se determina la cantidad total de sustancias disueltas en 100 cm³ de orina, evaporando un volumen conocido de esta en el vacío, llamemos esa cantidad, p'

$$p' - p = P$$

P representa pues el peso de sustancia elaborada existente en 100 cm³ de orina.

Para conocer ahora el descenso Crioscópico de esa sustancia, expresado en su PM, se opera de la manera siguiente: Se determina el punto de congelación de la orina C y se resta el descenso parcial producido por los cloruros y la glucosa, se prescinde el de la albúmina, pues es insignificante dado su elevado PM si se sabe ahora que un gramo de Cl N₂ disuelto en 100 cm³ de agua, desciende el punto de congelación de esta 0°61 y un gramo de glucosa a su vez 0°101 puede obtener el descenso parcial aludido restando al descenso total el producido por los cloruros y la glucosa por consiguiente el descenso que corresponde a molécula elaborada.

$$C - (C' + C'') = C'''$$

aplicando ahora la fórmula 2 se tiene

$$PM = K \times \frac{P}{C'''}$$

Al estado normal PM oscila entre 70 y 76.

Ejemplo:

Peso del extracto en el vacío por ‰	3.971
Cloruros en Cl Na * ‰	0.976
Contiene 0g 10 de albúmina	0.10
No contiene glucosa	
Peso de la sustancia elaborada	2.895
Punto de congelación de la orina	1.31
Descenso producido por el Cl Na $0,976 \times 0,61 =$	0.59
» » » la subst: elaborada sola	0.72
Valor de K	18.5

$$PM = 18,5 \times \frac{2.895}{0.72} = 74.37$$

Fórmulas de Claude y Balthazard

Consideran estos autores igual que en el caso anterior, el descenso total C, y el descenso producido por la molécula elaborada, C', sabemos ya como se obtiene este último dato.

Admitiendo convencionalmente que el valor de C y de C' expresado en centésimos de grado, representa el número de moléculas totales y elaboradas, respectivamente, contenidas en 1 c c³ de orina.

Si por ej: el descenso total C y el descenso parcial C' tuvieran un valor de 1^o83 y de 0^o98 se diría que el número de moléculas totales es de 183 y de las elaboradas 98.

Esta convención es sin duda alguna exacta bajo el punto de vista relativo, se limita simplemente a exponer que el número de las moléculas totales y el número de las moléculas elaboradas guardan entre sí la misma relación que los números 1^o83 y

$$0^{\circ}98 \text{ o lo que es lo mismo entre } 183 \text{ y } 98 \quad \frac{MT}{ME} = \frac{183}{98}$$

Bastaría en efecto recordar la segunda ley de la crioscopia expresando hipotéticamente los pesos de substancia disuelta en moléculas para observar con mayor claridad la subsistencia de esta proporción.

Establecido esto, determinan estos autores el número de moléculas totales eliminadas en 24 horas por Kgs. corporal y denominan a este dato, Diuresis Molecular Total.

Para obtenerlo, se multiplica C expresado en centésimas por el volumen de orina emitida por el sujeto en 24 horas y lo dividen por el peso expresado en Kgs. del mismo

$$D. M. T. = \frac{C \times V}{P}$$

El valor de esta cifra oscila para el hombre al estado normal entre 3000 y 4000.

La diuresis de las moléculas elaboradas será por consiguiente el producto de C' expresado también en centésimas de grado por el volumen de la orina emitida en las 24 horas dividido por el peso del enfermo, expresado en Kgs. El valor de esta cifra para el individuo sano oscila entre 2000 y 2500.

$$D. M. E. = \frac{C''' \times V}{P}$$

Por último, estos autores, deducen un nuevo factor obtenido de la relación de los dos ya descritos, el cual mide el valor de los cambios moleculares que se producen al nivel de los tubuli del riñón, entre el Cloruro de Sodio y las substancias elaboradas.

$$V. C. M. = \frac{\frac{C \times V}{P}}{\frac{C''' \times V}{P}} = \frac{C}{C'''}$$

Esta relación en el individuo al estado normal es de 1,49 a 1,69, pero varia con el valor de D. M. T., para evitar esta influencia Claude y Balthazard, han construido una tabla, exponiendo los valores de los cambios moleculares normales, en las variaciones máximas.

Quando la D. M. T. es igual a	6000	el V. C. M. no debe ser mayor que	2.20
»	5500	»	2.10
»	5000	»	2.—
»	4500	»	1.90
»	4000	»	1.80
»	3500	»	1.70
»	3000	»	1.60
»	2500	»	1.50
»	2000	»	1.40
»	1500	»	1.30
»	1000	»	1.20
»	500	»	1.10

JUAN C. CHIARINO.