

Josep Sureda Blanes

# ANTOLOGIA CIENTÍFICA



**GOVERN DE LES ILLES BALEARS**

Conselleria d'Innovació i Energia

**J**osep Sureda i Blanes ha estat, probablement, el mallorquí que més ha treballat amb investigadors de primera fila del món científic del primer terç del segle XX, la qual cosa no es va produir per casualitat, sinó perquè a la seva vocació per la química, sobrevinguda a la madrilenya Residencia de Estudiantes, on s'havia traslladat per fer el doctorat en farmàcia, se li va sumar l'orientació d'un bon mestre, el catedràtic de Química Orgànica de la Universitat Central, i també resident, Antonio Medinaveitia. Gràcies a Medinaveitia, molt unit a la Institución Libre de Enseñanza i al republicanisme, va poder estudiar a Alemanya i Suïssa amb dos futurs premis Nobel de química, els alemanys Heinrich Wieland (1877-1957) i Hermann Staudiger (1881-1965), i va ésser condeixeble d'un altre químic eminent, el croat Leopold Ruzicka (1887-1976), premi Nobel l'any 1939 per la síntesi de la vitamina C, tal com es pot veure a la fotografia de la portada del llibre.

[...]Voldríem que aquesta obra servís per posar en relleu que els illencs han aportat al llarg de la història no tan sols coneixements de primer ordre pel que fa a la indústria del turisme, sinó també quant a la ciència, en aquest cas la química. Així, Josep Sureda i Blanes és un exemple del científic integral que va saber estar al dia en la seva disciplina, sense descuidar estar obert al món i a la llengua i la cultura del seu país: les Illes Balears. (Del pròleg del Dr. Enric Tortosa)

# ANTOLOGIA CIENTÍFICA

LA CIÈNCIA A LES ILLES BALEARS / 3



Josep Sureda Blanes

# ANTOLOGIA CIENTÍFICA

Pròleg:

**Il·lm. Sr. Enric Tortosa i Martorell**

*Director General de Recerca,  
Desenvolupament Tecnològic i Innovació*

Presentació:

**Dr. Àngel Terrón i Homar**

*Professor Titular de Química Inorgànica de la UIB*

Introducció:

**Sr. Alfons Sureda Carrión**



**GOVERN DE LES ILLES BALEARS**

Conselleria d'Innovació i Energia

Els editors agraeixen la col·laboració del Sr. Josep Moll i Marquès,  
pel que fa a la translació al català de l'article: Über Platin in Spanien

Coberta: Josep Sureda Blanes en bata blanca amb el seu condeixeble  
Leopold Ruzicka (1887-1976), químic eminent i Premi Nobel el 1939.  
Fotografia arxiu Sr. Alfons Sureda

Frontispici: Pavelló dels laboratoris de la "Residencia de Estudiantes" a Madrid  
on Josep Sureda Blanes treballà sota el mestratge d'Antonio Medinaveitia.

Primera edició facsímil: abril 2003

© Hereus de Josep Sureda Blanes, 2003

© Del pròleg: Enric Tortosa i Martorell, 2003

© De la presentació: Àngel Terrón i Homar, 2003

© De la introducció: Alfons Sureda Carrión, 2003

Responsable de l'edició: Joan March Noguera

© D'aquesta edició:



**GOVERN DE LES ILLES BALEARS**

Conselleria d'Innovació i Energia

C/ Sant Pere, 7

07012 Palma (Mallorca)

Tel. 971 17 64 61 - Fax: 971 17 71 12

Producció:



LLEONARD MUNTANER

✂ ✂ Editor ✂ ✂ ✂

Apartat de Correus 828 / C/ Joan Bauçà, 33 - 1r  
07080 Palma (Mallorca) / 07007 Palma (Mallorca)

Telèfon 971 256 405 - Fax 971 256 139

E-mail: coc33@infonegocio.com

ISBN: 84 - 95360 - 82 - 9

Depòsit Legal: PM - 1.032 - 2003

---

Disseny i maquetació: Daniel Torres - Coc 33 Serveis Editorials s.l.

Telèfon: 971 25 64 05

Estampat a les Illes Balears

## PRÒLEG

---

**Dr. Enric Tortosa i Martorell**

*Director General de Recerca, Desenvolupament Tecnològic i Innovació*

**P**er a un químic i investigador vocacional, com som jo, al qual les circumstàncies de la vida l'han duit a estar prop dels investigadors per facilitar-los que poguessin desenvolupar la seva vocació en unes bones condicions, em fa una certa enveja i una certa nostàlgia el fet de llegir una bona mostra del treball científic d'un altre químic vocacional com era Josep Sureda i Blanes (1890-1984).

Josep Sureda, químic i farmacèutic que ha passat a la història recent de les Illes Balears com un gran humanista, com un excel·lent historiador de la ciència, va saber compaginar al llarg de la vida la seva indubtable vocació humanística amb el que va ésser la columna vertebral d'aquesta: la pràctica de la química.

Josep Sureda i Blanes ha estat, probablement, el mallorquí que més ha treballat amb investigadors de primera fila del món científic del primer terç del segle XX, la qual cosa no es va produir per casualitat, sinó perquè a la seva vocació per la química, sobrevinguda a la madrilenya Residencia de Estudiantes, on s'havia traslladat per fer el doctorat en farmàcia, se li va sumar l'orientació d'un bon mestre, el catedràtic de Química Orgànica de la Universitat Central, i també resident, Antonio Medinaveitia.

Gràcies a Medinaveitia, molt unit a la Institución Libre de Enseñanza i al republicanisme, va poder estudiar a Alemanya i Suïssa amb dos futurs premis Nobel de química, els alemanys Heinrich Wieland (1877-1957) i Hermann Staudiger (1881-1965), i va ésser condeixeble d'un altre químic eminent, el croat Leopold Ruzicka (1887-1976), premi Nobel l'any 1939 per la síntesi de la vitamina C, tal com es pot veure a la fotografia de la portada del llibre.

El fet de formar una família el va apartar de la investigació capdavantera dels anys trenta del segle passat, però es va mantenir en la pràctica de

la química en indústries de primera fila de l'època, tant a la Península com a Mallorca.

Ara, des de la Conselleria d'Innovació i Energia volem destacar la seva tasca amb la publicació que us presentam, una mostra representativa del quefer d'un gran humanista, però sobretot d'un gran científic, d'un gran químic.

Voldríem que aquesta obra servís per posar en relleu que els illencs han aportat al llarg de la història no tan sols coneixements de primer ordre pel que fa a la indústria del turisme, sinó també quant a la ciència, en aquest cas la química. Així, Josep Sureda i Blanes és un exemple del científic integral que va saber estar al dia en la seva disciplina, sense descuidar estar obert al món i a la llengua i la cultura del seu país: les Illes Balears.

## LES PUBLICACIONS QUÍMIQUES DE JOSEP SUREDA BLANES

---

**Dr. Àngel Terrón i Homar**

*Professor Titular de Química Inorgànica de la UIB*

**L**a vida de Josep Sureda Blanes està lligada al desenvolupament de la Química dels primers trenta anys del segle XX, abans del seu pas a la indústria.

Per remarcar aquest fet es reediten alguns dels seus treballs d'investigació més significatius.

El primer d'aquests treballs, "Contribución al estudio de las uniones dobles" —*Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, vol. 10 p. 233 (1912)— es planteja la hidrogenació de dobles enllaços C=C emprant diversos catalitzadors, com per exemple el metall platí finament dividit. Aquest treball és part de la seva tesi doctoral, que fou dirigida pel republicà Antonio Medinaveitia catedràtic de Química Orgànica de la Universitat Central (que també va dirigir la tesi d'un altre il·lustre químic mallorquí, Ignasi Ribas(1901-1996)).

Un altre grup de publicacions té a veure amb la relació amb el premi Nobel Heinrich Wieland(1877-1957) (premi Nobel 1927 per les recerques sobre àcids biliars) i les seves estades a Alemanya. D'aquesta etapa hem seleccionat l'article "Über Platin in Spanien", publicat al prestigiós *Chemiker Zeitung* l'any 1916, on es planteja la possibilitat, a partir d'informacions prèvies, de trobar bones menes del metall platí a Espanya que permetin l'explotació d'aquest mineral. Un article on es veu l'empremta de Wieland en la seva formació és el publicat a la revista *Ibérica* l'any 1916 sobre el concepte de radical en Química Orgànica, on fa una revisió exhaustiva de les idees del seu temps.

Arran de la seva estada a Zuric amb el també futur premi Nobel l'alemany Hermann. Staundinger(1881-1965) (premi Nobel de 1953 pels descobriments sobre química de macromolècules), apareixen una sèrie de publicacions conjuntes (firmades per J. Sureda Blanes però amb la indicació d'haver-se fet sota la direcció del professor Staundinger). Són "Sobre

la constitució dels compostos diazoics alifàtics”, *Arxius de l’Institut de Ciències*, vol. 5 p. 195 (1917), i “Sobre la constitució de la hidrazona del benzaldehido”, *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, vol. 16, p. 611 (1918), dedicades a la síntesi i caracterització de compostos orgànics, en aquest cas compostos diazoics.

Aquestes publicacions són prèvies a la gran recerca de Staundinger en el camp de les macromolècules, que comencen pel mateix concepte de macromolècula. Josep Sureda Blanes en els anys posteriors, malgrat que estigui retirat de la investigació científica, continua col·laborant en revistes en l’aspecte de la divulgació, i així donarà compte puntualment de les troballes del seu mestre Staundinger en aquest cap. En aquest sentit, hem seleccionat dos articles de *Ciència. Revista Catalana de Ciència i Tecnologia*, sobre la constitució de la cel·lulosa i dels polímers superiors (1929) i un altre sobre les idees de Staundinger sobre la constitució del cautxú (1932). Cal dir que aquestes col·laboracions fan referència a articles originals publicats el mateix any, idees en el seu moment revolucionàries i noves que avui en dia formen part del garbell comú de la ciència.

Finalment, del Sureda divulgador de la Química industrial s’ha seleccionat un dels articles sobre la fabricació d’àcid cítric a partir de les llimones. Aquest article forma part dels interessos comercials de la indústria agroalimentària, que també ocupa una part de la seva dedicació com a director de les Indústries Agrícoles Mallorquines.

---

Informació per a Wieland:

<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1927/wieland-bio.html>

Informació per a Staundinger:

<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1953/index.htm>

# JOSEP SUREDA BLANES, CIENTÍFICO Y HUMANISTA: UN APUNTE BIOGRÁFICO

---

**Sr. Alfonso Sureda Carrión**

*Traductor de la UNESCO*

*La creació científica és una de les plantes més delicades de l'intel·ligència, que mai no es dona si no és enmig de pobles que han assolit un nivell cultural molt enlairat, la qual cosa no vol dir que sigui privativa de cap poble ni de cap raça.*

Josep Sureda i Blanes

*La creació científica*

Josep Sureda i Blanes nació el 23 de junio de 1890 en la villa de Artà, al pie de los montes que alzándose, ásperos y escarpados, sobre el mar del Levante mallorquín esconden entre sus laderas plácidos paisajes áticos, evocadores del legado griego, que hoy todavía insensiblemente infunden en el discurrir del tiempo una serenidad clásica. Murió en Barcelona el 26 de mayo de 1984, casi un siglo más tarde, un mes antes de cumplir los 94 años de edad.

El padre de Josep Sureda i Blanes, Josep Sureda i Lliteras, era farmacéutico y había abierto farmacia en Palma, motivo por el cual la familia se trasladó a la capital cuando él tenía dos años. De sus dos hermanos varones, el mayor, Miquel (1885-1957), se dedicó a la medicina, y el segundo, Francesc (1888-1955), se hizo sacerdote. No es sorprendente, pues, que Josep, el menor de la “tríada dels Sureda i Blanes”<sup>1</sup>, optara como su padre por la carrera de Farmacia, en la que se licenció en la Universidad de Barcelona el 16 de junio de 1911 con nota de Sobresaliente, trasladándose luego a Madrid para preparar el Doctorado. En aquella época solo la Universidad de Madrid podía, en toda España, otorgar el grado de Doctor, que Josep Sureda i Blanes obtuvo el 22 de abril de 1915, también en Farmacia y con nota de Sobresaliente. Pero la práctica de su carrera no le

---

<sup>1</sup> Miquel Batllori, *Records de quasi un segle. Recollits per Cristina Gatell i Glòria Soler*, Barcelona: Quaderns Crema, 2000; pp. 161-164.

atraía<sup>2</sup>, por lo que se dedicó a la química. Ingresó en la Sociedad Española de Física y Química como socio numerario el 1º de febrero de 1912 y en la *Deutsche Chemische Gesellschaft* el 12 de enero de 1914.

En 1911, cuando un joven Josep Sureda i Blanes, que acaba de licenciarse en Farmacia en Barcelona, llega a Madrid para preparar el doctorado, forma parte de la primera promoción de residentes, llamados más tarde “fundadores”, de la Residencia de Estudiantes creada por la Institución Libre de Enseñanza. Era aquella una época de España, al echar a andar el siglo XX, en la que una “juventud más joven”<sup>3</sup> se bañaba en la vivificadora corriente de pensamiento que se ha venido en llamar institucionista, fruto granado de las ideas que a mediados del siglo XIX importara de las universidades alemanas Julián Sanz del Río. Esta corriente de pensamiento cuajaría, por obra de Francisco Giner de los Ríos, en la Institución Libre de Enseñanza; después, con Manuel Bartolomé de Cossío y José de Castillejo y otros, en la Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas; y finalmente, con todos ellos y, en especial, con Alberto Jiménez Fraud, en la Residencia de Estudiantes, así como en otros centros culturales y pedagógicos, como el Centro de Estudios Históricos, el Instituto-Escuela, la Escuela Superior de Magisterio, etc. La labor de esos hombres, enlazando con la línea de la España liberal como antítesis de la España integrista y tradicionalista, representó un generoso esfuerzo de transformación y modernización del país que la barbarie de la guerra civil vino a atajar brutalmente cortando los hilos de una trama que todavía hoy no se acierta a saber cómo volver a anudar.

De la etapa madrileña de la vida de Josep Sureda i Blanes, vivida con el espíritu generosamente abierto al exterior, podría decirse, parafraseando el título del libro que más tarde escribiría sobre los años de juventud del poeta Miquel Costa i Llobera<sup>4</sup>, que fueron años de aprendizaje y andanzas. La labor de reforma universitaria empezada por la Institución Libre de Enseñanza condujo, al producirse un acercamiento entre reformistas y políticos distinguidos, a la creación en 1907 de la Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas que, bajo la experta administración de José de Castillejo, consiguió, a pesar de la escasez de recursos, enviar un número importante de universitarios españoles pensionados a los centros

---

<sup>2</sup> Joan Miralles Monserrat, “Conversa amb: Josep Sureda Blanes”, *Lluc*, febrero de 1972; pp. 17 (45) – 19 (47).

<sup>3</sup> Antonio Machado, *Poesía y Prosa*, tomo II, *Poesías Completas*, Edición crítica de Oreste Macrì, Clásicos castellanos, nueva serie, Madrid: Espasa-Calpe y Fundación Antonio Machado, 1989; CXLIV (Una España joven), p. 594.

<sup>4</sup> Josep Sureda i Blanes, *Aprenentatge i romiatges del jove Miquel Costa*, Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca “Les Illes d’Or”, vol. 125, 1980.

científicos extranjeros para ampliar estudios. De ello se benefició Josep Sureda i Blanes, y esta apertura al mundo fue el segundo elemento decisivo que, junto a su paso por la Residencia de Estudiantes, contribuyó a moldear definitivamente su personalidad.

En 1913, Josep Sureda i Blanes viaja a Munich, pensionado por la Junta<sup>5</sup>, donde trabaja durante los cursos académicos de 1913 y 1914 bajo la dirección del profesor Heinrich O. Wieland, que más tarde, en 1927, será premio Nobel de Química. Al estallar en 1914 la guerra europea, el Ministro de Instrucción Pública y Bellas Artes dispone que “queden en suspenso las propuestas de pensiones para ampliar estudios en las Naciones de Europa”<sup>6</sup>, y Sureda i Blanes regresa a España, desde donde mantuvo asidua correspondencia con su maestro, el profesor Wieland. En 1915 el Ministerio de Instrucción Pública y Bellas Artes le expidió Certificado de suficiencia, a propuesta de la Junta para Ampliación de Estudios, equiparándolo a los profesores de Universidad, lo que le permitía tomar parte en las oposiciones a cátedra de Universidad que salieran a turno entre profesores auxiliares. En la segunda mitad de este año cayó gravemente enfermo, posiblemente de una fiebre tifoidea, hasta que, pocos días antes de Navidad, “vaig sortir en una galera fins a la capella dels Boy Scouts, a on mon germà Francesc celebrà missa de gràcies per haver sortit feliçment de la malaltia.”<sup>7</sup> En 1916 vuelve a Europa, también pensionado por la Junta<sup>8</sup>, con objeto de

---

<sup>5</sup> Era proverbial la escasez de recursos a que la austeridad de la Junta reducía a los pensionados:

“El Sr. Subsecretario de Instrucción pública me comunica que por R.O. de 30 de junio último fue aprobada la propuesta de esta Junta en la que se concedía a Vd. una pensión que podrá comenzar desde 1º de Agosto próximo por doce meses para estudiar Química Orgánica en Alemania, con la cantidad de 350 pts mensuales, 500 p<sup>a</sup> viajes y 300 p<sup>a</sup> material”.

Oficio de 1º de agosto de 1913 dirigido al Sr. D. José Sureda Blanes por el Presidente de la Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas, D. Santiago Ramón y Cajal (Archivo J.S.B.).

<sup>6</sup> Oficio de 18 de agosto de 1914 por el que el Vicesecretario de la Junta traslada al Sr.D. José Sureda Blanes el contenido de la citada R.O. (Archivo J.S.B.).

<sup>7</sup> “Dispersas”, cuaderno de notas y reflexiones en el que no escribió con asiduidad. Los únicos textos realmente coherentes son dos anotaciones hechas, a modo de diario íntimo, el 24 de junio de 1915, al cumplir los veinticinco años, y casi un año después, en Zürich, el 3 de junio de 1916. La cita está tomada de esta última anotación (Archivo J.S.B.).

<sup>8</sup> Oficio de 22 de enero de 1916 dirigido al Sr.D. José Sureda Blanes por la Subsecretaría del Ministerio de Instrucción Pública y Bellas Artes en el que se le comunica que, de conformidad con lo propuesto por la Junta:

“S.M. el Rey (q.D.g.) ha tenido a bien rehabilitar la pensión que viene Vd. disfrutando, por diez meses, a contar desde el 1º del actual, con 350 pesetas mensuales, 225 para el viaje de vuelta y 200 para material.”

El 17 de noviembre de 1916 se le comunica la prórroga de la pensión rehabilitada por cuatro meses a contar del 16 de diciembre (Archivo J.S.B.).

proseguir sus estudios en la Escuela Politécnica Federal de Zurich bajo la dirección de otro futuro premio Nobel, en 1953, el profesor Hermann Staudinger.

Terminada la contienda europea, regresa a la Residencia, instalada ya en la Colina de los Chopos, en cuyos laboratorios “se trabajaba todavía con el ingenuo ardor de antes de la guerra como si no hubiese sucedido la gran ruptura”<sup>9</sup>. La guerra que enviaba a los jóvenes europeos al sacrificio no podía por menos que causar una fuerte sensación de desamparo en los universitarios que ampliaban estudios en Europa. Josep Sureda i Blanes no fue una excepción<sup>10</sup>. En esta circunstancia, tiene que decidir el camino a seguir. El futuro en la farmacia de su padre no le atrae. Se ratifica en su amor a la ciencia, en la que confiesa tener una profunda fe, pero la ciencia que él quiere es una ciencia liberada de quienes no son capaces de comprender la íntima unión entre lo teórico y lo práctico, y menciona el ejemplo de Faraday, que, con gran coherencia, sacará nuevamente a relucir, casi al final de su vida, en el discurso que preparó para ser leído en el acto de investidura como Doctor *honoris causa* por la Universitat de les Illes Balears<sup>11</sup>. Quiere ser investigador, no sabio al estilo español ni en modo alguno erudito. Se considera capaz del intenso y callado trabajo de laboratorio, y con todo el idealismo de la juventud exclama:

“[...] vull lluitar abans de morir, no vull ésser enterrat viu, no vull veure com s'apaguen una a una les il·lusions que nien dins mon si; que brostin les raquítics floretes de mon cervell, encara que hagin de brostar arran d'un camí polsós i que hagin de morir trepitjades al moment mateix de florir!”<sup>12</sup>

Al mismo tiempo, la guerra está muy presente en su espíritu:

---

<sup>9</sup> La cita está tomada de la respuesta al cuestionario sobre la Residencia de Estudiantes que Margarita Sáenz de la Calzada hizo llegar a Josep Sureda i Blanes, así como a otros antiguos residentes, en diciembre de 1971 para la preparación del estudio que publicó en 1986 [Margarita Sáenz de la Calzada, *La Residencia de Estudiantes. 1910-1936*, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1986] (Archivo J.S.B.).

<sup>10</sup> “He vist tanta iniquitat! Veig el món tan nafrat ... Per mi definirà el món el qui trobi la definició de la malignitat, filla major de la enveja (malignitat no vol dir dolentia, és una propietat farisaica de la *gent d'ordre*)”.

Josep Sureda i Blanes, “Dispersas”, 24 de junio de 1915 (Archivo J.S.B.).

<sup>11</sup> “Es ben coneguda l'anècdota de Faraday, que un dia explicava al polític Gladstone l'abast dels seus descobriments científics. El polític li féu la pregunta vulgar: >I d'això que em conta, ¿quin profit s'en pot treure?=. >No tingueu por, *sir*—li contestà Faraday— aviat podreu cobrar nous impostos=.”

Josep Sureda i Blanes, “Discurs en l'acte d'investidura com a Doctor *honoris causa*” (Archivo J.S.B.).

<sup>12</sup> Josep Sureda i Blanes, “Dispersas”, 24 de junio de 1915 (Archivo J.S.B.).

“Es nostre temps, temps de lluita. Els vells continents tremolen perque hi plana damunt d’ells el deu sangonós de la guerra. ¡Any de 1915! Les idees modernes, ja velles, cauen ajupides per una falç gegantina, com tomben les testes dels homes segades per l’artilleria. Es com si passàs l’Anticrist. Però, tenc fe forta, de les runes de la guerra s’alçarà més forta, més potent que mai la santa idea de una universal germanor. Vindrà sang jove a fortificar la pobre Europa moderna. Talment pensava jo l’any 1915, al complir 25 anys.”<sup>13</sup>

Durante sus estudios en Suiza:

“[...] todavía era posible escuchar allí, ‘por encima de la refriega’<sup>14</sup>, palabras libres que se avenían con las ilusiones acariciadas en el hotelito de la calle de Fortuny, pero en el fondo estábamos deprimidos y desilusionados. La Química a la que dedicábamos nuestros esfuerzos se mostraba mortífera e inhumana con sus gases asfixiantes”.<sup>15</sup>

Seguramente Sureda i Blanes expresó ese sentimiento de desánimo en alguna de las cartas que escribió durante la guerra al profesor Wieland puesto que éste, terminada ya la contienda, le reprocha que se haya contagiado “del ambiente de Staudinger” y se admira de que, como químico, comparta la opinión general sobre la “inhumanidad” de las armas químicas, cosa que, a juicio de Wieland, constituye “una exageración colosal”.<sup>16</sup>

Ahora bien: la actitud de Sureda i Blanes trascendía el ámbito de su vocación como químico puesto que se derivaba de los principios humanistas más fundamentales de su personalidad. En uno de los hermosos y expresivos prólogos que escribió mucho más tarde a modo de presentación de su versión de la obra del Archiduque Luis Salvador *Die Balearen in Wort und Bild geschildert* (*Las Baleares descritas por la palabra y el grabado*), escribió, refiriéndose a la restauración tanto material como espiritual de *Miramar* por obra del Archiduque:

---

<sup>13</sup> *Ibid.*

<sup>14</sup> El famoso artículo de Romain Rolland “Au-dessus de la mêlée”, publicado en el *Journal de Genève* de 22 de septiembre de 1914. El futuro premio Nobel, con su defensa de un “Alto Tribunal moral”, de un “tribunal de las conciencias”, destinado a pronunciarse sobre todas las violaciones del derecho de gentes, fue un auténtico precursor de la Corte de La Haya y de la Comisión de Derechos Humanos de las Naciones Unidas. No es de desdeñar la influencia que sus ideas pacifistas e internacionalistas tuvieron en Josep Sureda i Blanes, quien, años más tarde, mostrará interés por la figura de otro pacifista: Gandhi (Josep Sureda i Blanes, “Mahatma Gandhi”, Conferència donada a l’Associació per la Cultura de Mallorca el dia 21 de gener de 1931, “La Nostra Terra”, Ciutat de Mallorca, MCMXXXI, tiratge apart extret de *La Nostra Terra*, volum IV, any 1931).

<sup>15</sup> Josep Sureda i Blanes, “Respuesta al cuestionario sobre la Residencia de Estudiantes” (Archivo J.S.B.)

<sup>16</sup> Carta de 2 de diciembre de 1919 (Archivo J.S.B.).

“Efímeras son las obras de los hombres. La guerra comenzada en 1914 hundi6 de nuevo a *Miramar*, apenas redivivo, as6 como fue matando algunas de las ilusiones de los j6venes de entonces. La guerra emponzo6 muchas cosas: conciencias que cre6amos invulnerables y obras de arte que pensamos imperecederas, tan grande era nuestra fe en el genio que las cre6 y en la entereza de algunas almas que reput6bamos grandes. La codicia volvi6 a roer, con su insaciable voracidad, los lugares m6s bellos de Mallorca, para los cu6les so6abamos, en nuestra ingenuidad, un nuevo florecer que demostraba hacedero la transformaci6n experimentada ante nuestros ojos por la ribera de *Miramar*, por s6lo la voluntad de un extranjero. Desvaneci6se el sue6o de *Miramar* mientras agonizaba una juventud que hab6a gozado plenamente de la vida, respirando las auras que atravesaban sus umbr6as.”<sup>17</sup>

Al mismo tiempo, sin embargo, surg6an “posibles maneras nuevas de mirar las cosas”. As6, Sureda i Blanes cuenta como

“[...] los que sent6an vocaci6n de poetas o de artistas no quer6an seguir por los viejos carriles; eran resueltamente opuestos a toda concepci6n fatalista de decadencia. La decadencia de Occidente no era solo el t6tulo de una obra que entonces hac6a furor, era un sentimiento generalizado que seg6n muchos inclu6a una triste verdad. Nuestros artistas en ciernes hab6an reaccionado contra ello en el mundo de su fantas6a. Hac6an exposiciones de *collages* con sus botones, sus latas de sardinas o cajas de cerillas pegados sobre nubes de colores. En Zurich, en el cafe Ode6n o en la taberna Voltaire, hab6a asistido a representaciones de Hugo Ball, o hab6a escuchado las discusiones del famoso manifiesto que firmaron Tzara, Hans Arp y otros; me hab6a re6ido, como tantos profanos, ante el “Retrato de una sardina l6sbica” que con tanto orgullo mostraba el tranquilo Marcel Janco. Todo esto era considerado como un producto de la histeria de la guerra, un resultado de la decepci6n producida por la guerra, un fruto del desenga6o que despertaba entre aquellos artistas y poetas, como en otros sectores intelectuales, una amarga intenci6n subversiva que tend6a a desacreditar todas las formas del arte consagrado y m6s que nada a las instituciones que se daban por misi6n la protecci6n de las artes. No era f6cil ver entonces lo que hab6a de purificador en aquel arte que, a menudo, resultaba tan divertido. S6lo ahora, al considerar a que altura llevaron su arte aquellos principiantes de poeta y de artista, nos percatamos de la raz6n que ten6an para romper con los c6nones y acelerar la llegada de un nuevo mundo art6stico.”<sup>18</sup>

---

<sup>17</sup> Archiduque Luis Salvador, *Las Baleares descritas por la palabra y el grabado*. Tomo IX: *Mallorca agr6cola (Segunda mitad)*. Pr6logo del traductor: “Los amigos del Archiduque”; pp. vii y viii.

<sup>18</sup> Josep Sureda i Blanes, “Respuesta al cuestionario sobre la Residencia de Estudiantes” (Archivo J.S.B.).

El humanista que hay en Josep Sureda i Blanes saluda el espíritu renovador que anima a poetas y artistas, pero el científico se inquieta por que algunos no quieran reconocer que “los tiempos han cambiado fundamentalmente y nos obligan a un cambio en el modo de pensar”<sup>19</sup>, consciente de que el poder que la ciencia confiere al hombre moderno no será posible encauzarlo con concepciones políticas anticuadas. Pero concluye diciendo:

“Europa tiende a preservar lo que es suyo propio y no ha olvidado por completo el espíritu griego que dio el impulso inicial al portentoso desarrollo de la ciencia. Para los griegos ... la ciencia era un medio para la formación de un alto tipo de hombre. El que nos sintamos plenamente europeos en el mundo confuso de hoy es lo que puede evitar que se apaguen en nosotros las esperanzas que nutrieron nuestros años juveniles.”<sup>20</sup>

Desde la llegada a Madrid, Josep Sureda i Blanes había ido publicando sus trabajos de investigación en diversas revistas. A su regreso reanuda la labor investigadora en los laboratorios de los profesores Enric Moles y Antonio Madinaveitia y continúa publicando trabajos de investigación y doctrinales y traducciones científicas<sup>21</sup>.

Poco tiempo después, desalentado por el sistema de oposiciones entonces vigente, renuncia a proseguir su labor investigadora en la Universidad para pasar a la industria, primero en Cartagena, luego en Mallorca, en la Fábrica de Abonos Químicos de Porto Pí, y finalmente en Asturias, en la fábrica de amoníaco sintético de la Sociedad Ibérica del Nitrógeno, antes de regresar definitivamente a la isla en 1933. Sus colegas son los primeros en lamentarlo. Su antiguo profesor en Munich, el Dr. Heinrich Wieland le escribe en 1929 para agradecerle el envío de la revista *Ciència*, en la que Sureda i Blanes había publicado la traducción de la conferencia leída por aquél al recibir el premio Nobel y una nota sobre la celebración del centenario de August Kekulé, con la traducción de las palabras pronunciadas por Wieland en esa ocasión<sup>22</sup>, y le dice: “Sobre todo me colma de satisfacción ver que conserva un interés vivo por la ciencia a pesar de estar en la industria. Una vez más he de lamentar que no sea Vd. catedrático de alguna Universidad española, a la que propiamente pertenece. El Sr. Moles, con quien hablé de Vd. en primavera, es de la misma opinión”<sup>23</sup>. Opinión de la

---

<sup>19</sup> *Ibid.*

<sup>20</sup> *Ibid.*

<sup>21</sup> Véase la bibliografía de Josep Sureda i Blanes que figura al final de este apunte biográfico.

<sup>22</sup> *Ciència, Revista catalana de ciència i tecnologia*, any IV, núm. 30, abril de 1929, pp. 774-784, e *ibid.*, núm. 32, juliol-agost de 1929, pp. 54-62.

<sup>23</sup> Carta de 2 de diciembre de 1929 (Archivo J.S.B.).

que éste nunca se desdijo, como se desprende de la correspondencia que mantuvo con Sureda i Blanes<sup>24</sup>.

El interés de Josep Sureda i Blanes por la ciencia no menguará nunca<sup>25</sup>. Aunque a partir de entonces la labor de investigación saldrá del campo de lo que a veces se llama la “ciencia pura” para entrar en el de las aplicaciones<sup>26</sup>, seguirá publicando trabajos de divulgación científica e impartirá en la Universidad de Verano de Santander, en 1934, un curso de Química Industrial con el título: “Técnicas modernas de la industria química”. Su regreso a la isla de Mallorca no supuso ninguna ruptura con el paradigma de valores que había configurado su personalidad. La semilla sembrada en sus años de formación fructificó, tras amoroso cultivo, en una vocación que, lejos del estéril fraccionamiento de saberes, buscaba con lucidez compaginar los estudios humanísticos con los estudios científicos a fin de encontrar ese “lenguaje común”, a que aludía José Ángel Valente, “que facilite los contactos creadores y la integración total de la inteligencia en una aventura humana superior”<sup>27</sup> y salvar el perverso abismo de incomunicación entre las dos culturas.

\* \* \*

Puede afirmarse que la personalidad y el verdadero sentido de la obra de Josep Sureda i Blanes solo pueden entenderse cabalmente si se contemplan desde la perspectiva de su paso por la Residencia de Estudiantes, ese “hogar de la inteligencia y de la bondad, al que se habían acogido unos pocos jóvenes, algunos de los cuales dejarían abierto profundo surco en aquella ‘espaciosa y triste España’ de que hablaba Fray Luis de

---

<sup>24</sup> En septiembre de 1934 le escribe:

“Muchas veces he pensado, y así lo he dicho a los amigos de aquí, que es una pena que no le alcanzara a Vd. el actual régimen de oposición. Con este régimen haría ya bastante tiempo que estaría Vd. en una Facultad de Farmacia”.

Y un mes más tarde:

“Vull fer-vos avinent que ahir i a proposta meva vareu ésser proposat com a vocal competent del Tribunal que ha de judicar les oposicions de Química técnica de Madrid i Oviedo”.

Cartas de 14 de septiembre y 24 de octubre de 1934 (Archivo J.S.B.).

<sup>25</sup> Incluso en el “Discurs en l’acte d’investidura como a Doctor *honoris causa*”, que fue uno de sus últimos escritos, hace alusión a lo que “sempre havia estat la meva il·lusió d’investigador científic abans d’abandonar la ciència per la indústria”.

<sup>26</sup> “... encara que aquesta distinció entre ciència pura i aplicada siga un dels tòpics més absurds que corren pel món ...”

Josep Sureda i Blanes, *La creació científica*, Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca “Les Illes d’Or”, vol. 83, 1963; p. 14.

<sup>27</sup> José Ángel Valente, *Las palabras de la tribu*, Barcelona: Tusquets Editores, 1984; p. 185.

León”<sup>28</sup>, donde encauzó su vocación y adquirió el sentido de la comunidad cultural, política y social en que debería ejercerla.

El joven Sureda i Blanes vivió durante aquellos años en ósmosis con los ideales de la Institución, en una profunda atmósfera europeizante y modernizadora que trataba de renovar las perspectivas de la ciencia y la cultura españolas, en un clima intelectual que favorecía el desarrollo del método y el rigor científicos a la par que insistía en la urgente necesidad de detener la desintegración de la cultura humanística tradicional y de superar “los anárquicos especialismos”<sup>29</sup>. En esa etapa formativa se forjó definitivamente su personalidad rotundamente moderna, en la que convergieron el científico e investigador<sup>30</sup> y el escritor y ensayista en valiosa síntesis y perfecta integración de las dos tradiciones del mundo de las ciencias y el mundo de las humanidades.

Cuando en 1911 llega a Madrid la Residencia está todavía “en agraz”, para utilizar la misma expresión de que se valió muchos años después en unas sugerentes páginas autobiográficas<sup>31</sup> para evocar los inicios en un hotelito de la calle Fortuny. “Los que la habitábamos” -escribió entonces- “nos nutríamos especialmente de esperanza”. Y del “confiado esperar” nacería la esplendorosa realidad posterior, el “recinto de la amistad y del diálogo, lugar de la cultura y del espíritu, entendidos ambos como espacio de encuentro y de unificación de los saberes y de las artes, de la investigación y de la creación”, como escribió con elegancia y acierto José Angel Valente<sup>32</sup>.

En aquellos años formativos, el joven licenciado mallorquín no podía por menos que recibir la fuerte influencia del único hontanar de agua clara que brotaba en la mediocridad general de la universidad y la vida españolas. Más tarde, recordando aquella época, escribiría:

“Tal vez en aquellos años juveniles llegásemos a pensar, con una petu-

---

<sup>28</sup> Archiduque Luis Salvador, *Las Baleares descritas por la palabra y el grabado*. Tomo IV: *Los pueblos de Mallorca. El sudeste y centro de la isla*. Prólogo del traductor: “Vocación viajera del Archiduque”; p. 7.

<sup>29</sup> Alberto Jiménez Fraud, *Historia de la Universidad Española*, Madrid: Alianza Editorial, 1971; p. 484.

<sup>30</sup> Los primeros laboratorios creados en la Residencia de Estudiantes según Jiménez Fraud

“[...] fueron, además del de anatomía microscópica, bajo la dirección de don Luis Calandre, los de química general, en 1912, bajo la dirección de los entonces residentes don José Sureda y don Julio Blanco.”

(*Ibid.*; p. 491).

<sup>31</sup> José Sureda Blanes, “Respuesta al cuestionario sobre la Residencia de Estudiantes” (Archivo J.S.B.).

<sup>32</sup> José Ángel Valente, “Imagen de Alberto Jiménez Fraud”, *El País*, 22 de abril de 1989.

lancia evidente, que con nosotros en nuestra tierra comenzaba una nueva manera de concebir la vida. Es posible que la juventud siempre se haya creído esto. La humildad nos suele llegar con la experiencia. Pero, aun ahora, veo que existía algo que nos autorizaba a pensar de manera tan presuntuosa. Era la ligereza, la veleidad y la inconsciencia de la vida española que nos rodeaba. La Universidad nos daba escasos conocimientos y en ella el sentido cívico era inexistente. No es que no hubiese excepciones muy honrosas a las que venerábamos, pero el tono general era mediocre.

Cuando comenzábamos a tener conciencia de ello, se nos brindó una educación que ofrecía a nuestro espíritu inquieto una imagen del hombre tal como debe ser. Se procuraba inscribir en nuestra conciencia que la vida, en todo momento, debe tender a la formación de un alto tipo de hombre. Esto no era nuevo; venía de las riberas de Grecia. Entre los griegos -como escribiría Jaeger muchos años más tarde- la educación representaba el sentido de todo esfuerzo humano, la nueva estimación del hombre que no se aleja mucho de la idea difundida por el Cristianismo sobre el valor infinito del alma individual humana.”<sup>33</sup>

La clara afirmación de este ideal ético ha dado pie a las críticas de elitismo y conservadurismo dirigidas a los movimientos intelectuales krausista e institucionista, algunas veces con cierto fundamento y coherencia desde posiciones realmente situadas a su izquierda, y otras, como ha escrito Elías Díaz, “desde no importa qué perspectiva ideológica ‘caótico-populista’”<sup>34</sup>. Si por elitismo se entiende que el propósito que animaba aquellos hombres era el de formar minorías, la acusación probablemente encierra una parte de verdad. Pierre Vilar, tras señalar que gracias a la Institución “España no solamente iguala, sino que con frecuencia supera, a los países vecinos, en materia de educación superior”, añade esta reserva: “esta obra no llega ni a la vieja España, fiel a la educación religiosa, ni al pueblo, que continúa sacrificado”<sup>35</sup>. El propio Sureda i Blanes escribió a este respecto:

“El sistema de educación a que me vengo refiriendo se movía esencialmente dentro de una cierta jerarquía de los modos de vivir, pero mostraba ya sus fisuras, incluso en Inglaterra de donde había sido importado. El conde Kessler, un buen amigo de Mallorca, ha relatado en sus *Memorias* sus experiencias escolares en Francia, Inglaterra y Alemania. No oculta su simpatía ni su admiración por los métodos ingleses de enton-

---

<sup>33</sup> José Sureda Blanes, “Respuesta al cuestionario sobre la Residencia de Estudiantes” (Archivo J.S.B.).

<sup>34</sup> Elías Díaz, *Socialismo en España: el partido y el Estado*, Madrid: Ed. Mezquita, 1982; p. 15.

<sup>35</sup> Pierre Vilar, *Historia de España* (traducción de Manuel Tuñón de Lara), París: Librairie espagnole, 1974; p. 109.

ces; pero, al contarnos su estancia en el colegio de Ascot nos presenta el drama de un condiscípulo que “no quería ser gentleman” a pesar de su título nobiliario. Era una pequeña grieta imperceptible pero que acabaría por resquebrajar el admirable vaso de aquel sistema educativo. Cuarenta años más tarde Jaspers formulará en antítesis la cuestión que aquí se plantea: “Qué le interesa al humanismo, ¿algunas grandes personalidades excepcionales, o la forma de vida de todas las poblaciones? ¿Significa el humanismo una determinada realidad del hombre, o una indeterminada posibilidad de aquello que, como ser del hombre, nunca está concluso y perfecto?”<sup>36</sup>.

Con todo -como ha señalado Manuel Tuñón de Lara- “nada sería más injusto que dar una visión demasiado homogénea de la corriente institucionista entrado ya nuestro siglo. Es cierto que en la Residencia floreció el elitismo orteguiano y de Juan Ramón; pero no es menos cierto que allí recibieron una parte de formación y, a su vez, dejaron huella Federico García Lorca, Pedro Salinas, Moreno Villa, Rafael Alberti, Luis Buñuel y tantos otros”<sup>37</sup>. Y Elías Díaz, por su parte, puntualiza:

“No puede darse, desde luego, una visión indiscriminada y uniforme de todo el institucionismo, que cubre diversas etapas, y menos aún incluyendo -a lo largo de más de medio siglo- a todos los krausistas anteriores: hay, creo, en todos ellos -eso sí puede decirse- un fondo insobornablemente liberal y una profunda fe en la cultura y en las posibilidades de un cambio social a través de un cambio ético del hombre individual. Ahora bien, a partir de ahí, es cierto que algunos adoptan actitudes más estricta y predominantemente eticistas y culturalistas, siempre en todo caso de alto nivel intelectual y de gran honestidad en lo que a su trabajo se refiere, lo cual es ya de por sí progresivo y transformador; otros muchos, sin embargo, se sentirán impulsados desde esa originaria formación de base hacia posiciones de más amplias exigencias democráticas, de mayor preocupación por la incidencia popular y económico-social de sus planteamientos, es decir, hacia posiciones, en definitiva, más genérica, pero claramente, socialistas”<sup>38</sup>.

El ideal moral del movimiento intelectual institucionista apunta más bien, en opinión de Elías Díaz, a una coincidencia en “ese espíritu, en esa ética de carácter profunda y sinceramente liberal, que supone funda-

---

<sup>36</sup> Josep Sureda i Blanes, “Respuesta al cuestionario sobre la Residencia de Estudiantes” (Archivo J.S.B.).

<sup>37</sup> Manuel Tuñón de Lara, “Reflexiones históricas sobre un proyecto cultural”, en *Cuadernos de Pedagogía*, Barcelona, núm. 22, octubre de 1976.

<sup>38</sup> Elías Díaz, *Socialismo en España: el partido y el Estado*, Madrid: Ed. Mezquita, 1982; pp. 17 y 18.

mentalmente rectitud personal, honestidad y seriedad intelectual, así como actitud de respeto y tolerancia hacia el discrepante”<sup>39</sup>. Era lo que solían llamar, como decía Alberto Jiménez Fraud, el “espíritu de la casa”, inspirado en las ideas de “colaboración, tolerancia e inteligente discernimiento y culta información”<sup>40</sup>. Este ideal ético no era inculcado sino antes bien constituía un tono de vida sugerido. Los hombres que imbuidos del espíritu institucionista crearon la Residencia de Estudiantes no eran teorizantes ni doctrinarios. Como los filósofos de la Antigüedad clásica, su fin era producir efectos, transformar su existencia y la de sus discípulos e influir en los estilos de vida. El ambiente que buscaban y consiguieron generar “fundaba su poder educativo en la influencia indirecta que ejercen los ejemplos personales, que inducen a la imitación de lo bueno, de lo generoso y de lo que es capaz de infundir fe constructiva y creadora”<sup>41</sup>.

Refiriéndose a los científicos y artistas “residentes” que lograron producir una obra valiosa, Sureda i Blanes escribió:

“Todo el secreto de sus éxitos está, a mi modo de ver, en que la Residencia no nos forzaba a ser como los otros, sino que nos ayudaba para ser nosotros mismos, dejándonos abierto el camino de la libertad y de la responsabilidad. Respetar al individuo -se ha dicho- es ver en él la persona en que puede convertirse si descubre su vocación y recibe los medios para cumplirla. Formarle es comunicarle mediante disciplinas flexibles, pero vigorosas, el sentido de la comunidad cultural, política y social en que debería ejercer su vocación”<sup>42</sup>.

\* \* \*

En los años de la estancia de Sureda i Blanes en Madrid, dos palabras estaban de moda en España -europeización y casticismo- que compendian las dos posturas antagónicas de la polémica entre la tradición y la modernidad simbolizada por el bronco grito de Unamuno -¡qué inventen ellos!- y la exhortación de Ortega:

“Europa es ciencia antes que nada. ¡Amigos de mi tiempo, estudiad! Y luego a vuestra vuelta de Europa, encendamos el alma del pueblo con las

---

<sup>39</sup> Elías Díaz, *La filosofía social del krausismo español*, Madrid: Editorial Cuadernos para el Diálogo, 1973; p. 182.

<sup>40</sup> Alberto Jiménez Fraud, *Historia de la Universidad Española*, Madrid: Alianza Editorial, 1971; p. 478.

<sup>41</sup> Alberto Jiménez Fraud, *Cincuentenario de la Residencia de Estudiantes 1910-1960. Palabras del Presidente de la Residencia Alberto Jiménez-Fraud*. Edición privada, Oxford, 1960.

<sup>42</sup> Josep Sureda i Blanes, “Respuesta al cuestionario sobre la Residencia de Estudiantes” (Archivo J.S.B.).

palabras del idealismo que aquellos hombres de Europa nos hayan enseñado.”<sup>43</sup>

Refiriéndose a esta polémica, Sureda i Blanes reconocería años más tarde:

“Contra la voz que venía del fondo de la Historia” -que era como Américo Castro había calificado la famosa y discutida exclamación de Unamuno ¡qué inventen ellos!- “éramos muchos los que estábamos bajo el sortilegio del mañana, acaso porque el instinto nos avisaba secretamente de que ya existía -todavía latente, es verdad- una nueva manera de comprender el mundo. Lo que entonces no entendíamos es que la vida que tanto amábamos podía llenarla de amor una tradición espiritual.”<sup>44</sup>

El peligro, por supuesto, era perder de vista la necesidad de la jerarquía, olvidarse de situar lo inmediato, en lo que tiene de limitación, en la perspectiva del ancho mundo<sup>45</sup>. No se debe abordar la identidad como negación de la universalidad porque aquélla no es sino la salida natural hacia el universo, el firme punto de apoyo desde el cual es posible abrirse sin remilgo al contacto enriquecedor de lo ajeno. En esta época de aceleración de la historia, cuando se derrumban certidumbres ideológicas y sistemas políticos que parecían muy sólidos, el riesgo de ver que se alzan nuevas fronteras para cerrarse al exterior como si se quisiera negar la existencia de la frontera que pasa por el interior de cada individuo, constitutivamente expuesto a la alteridad, es tan grande que se hace absolutamente patente la ineludible necesidad de abrir la propia circunstancia a horizontes más dilatados.

Probablemente no fue casualidad que el primer libro de Ortega y Gasset, *Meditaciones del Quijote*, apareciese como primer volumen de la sección de Ensayos de las publicaciones de la Residencia de Estudiantes. El prólogo al lector, que constituye -como ha dicho Ferrater Mora- “algo así como un programa filosófico”<sup>46</sup>, se sitúa de lleno en la corriente de pensamiento en que bebían el joven maestro y los fundadores de la Residencia. Dicho prólogo contiene en especial un párrafo -objeto después de innumerables comentarios y exégesis- al que se puede tener por

---

<sup>43</sup> Cita tomada de Juan Marichal, *El intelectual y la política en España (1898-1936)*, Madrid: Publicaciones de la Residencia de Estudiantes, 1990; p. 44.

<sup>44</sup> Josep Sureda i Blanes, “Respuesta al cuestionario sobre la Residencia de Estudiantes” (Archivo J.S.B.).

<sup>45</sup> “Per absents que estiguem, o que ens pensem estar, del que passa pel món, amb el món haurem de rodar; mai ens sostrauem a la preocupació de l’hora que ens ha tocat viure.”

Josep Sureda i Blanes, *Mallorca i la tradició tècnica*, Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca “Les Illes d’Or”, vol. 70, 1958; p. 12.

<sup>46</sup> José Ferrater Mora, *Ortega y Gasset. Etapas de una filosofía* (traducción del inglés por el autor), Seix Barral, Barcelona: Biblioteca Breve, 1958; p. 48.

cabal compendio de las ideas propuestas a los residentes a modo de guía u orientación de su actividad científica e intelectual:

“Yo soy yo y mi circunstancia, y si no la salvo a ella no me salvo yo. *Benefac loco illi quo natus es*, leemos en la Biblia. Y en la escuela platónica se nos da como empresa de toda cultura, ésta: “salvar las apariencias”, los fenómenos. Es decir, buscar el sentido de lo que nos rodea”<sup>47</sup>.

Cobrar conciencia de la propia circunstancia significa fijar ante todo la atención en el entorno más inmediato, dejar que nos hablen las cosas que tenemos más cercanas y mostrarnos receptivos a su discurso, aprender a amarlas y por ellas, como salida natural, comunicar con el universo. Mis orígenes están en esa primera realidad circundante, y en ellos descubriré mi propia identidad y podré llegar a ser plenamente yo mismo.

Esta labor, que cabría llamar de aculturación, la había iniciado Josep Sureda i Blanes durante sus años de estudiante en la Universidad de Barcelona. Como él mismo cuenta en uno de sus últimos escritos:

“Hi havia a l’aire de la Barcelona d’aleshores un ambient de llibertat i nosaltres, els joves estudiants mallorquins, cercavem els illencs majors que combregaven amb l’ideal de la Renaixença, un ideal que alenava arreu i arribava a l’aire de Mallorca. Aquells quatre anys que vaig estar a Barcelona seguint els estudis universitaris es deixondí l’amor a la terra.”<sup>48</sup>

No puede sorprender que, en la interesante entrevista que le hizo Joan Miralles Monserrat, Sureda i Blanes manifestara:

“He escrit perquè crec, com deia don Joan Alcover, que com més mallorquinetgem millor serà per Mallorca. Es l’amor a Mallorca qui m’hi ha impulsat i perquè els que podien dir-hi millor que jo el que manca a la nostra terra eren mandrosos”.<sup>49</sup>

La convivencia posterior con los espíritus distinguidos y los estudiantes de las más diversas disciplinas que reunía la Residencia de Estudiantes en derredor suyo dio un impulso definitivo a su vivificante receptividad para lo nuevo. Pero esta receptividad se manifestó siempre en él desde la propia circunstancia<sup>50</sup> y culminó en una obra que encie-

---

<sup>47</sup> José Ortega y Gasset, *Obras Completas*, Sexta edición, tomo I (1902-1916), *Meditaciones del Quijote*, Madrid: Revista de Occidente, 1963; p. 322.

<sup>48</sup> Josep Sureda i Blanes, “Discurs en l’acte d’investidura com a Doctor *honoris causa*” (Archivo J.S.B.).

<sup>49</sup> Joan Miralles Monserrat, “Conversa amb: Josep Sureda Blanes”, *Lluc*, febrero de 1972; pp. 17 (45) – 19 (47).

<sup>50</sup> Como escribió en otro de los prólogos a su traducción de *Die Balearen*:

“[...] lo malo no está en admitir la novedad, lo malo es romper el hilo de la historia; la quimera que un pueblo puede hacer tabla rasa del pasado y volver a comenzar”.

Archiduque Luis Salvador, *Las Baleares descritas por la palabra y el grabado*. Tomo VI: *Los pueblos de Mallorca. El estribo Sur de la Sierra y sus desfiladeros*. Prólogo del traductor: “De la payesía”; p. 14.

rra, como se ha dicho<sup>51</sup>, una doble ejemplaridad: de contenido y de actitud.

De raigambre profundamente mallorquina, quiso ejercer su vocación en el ámbito de su propia comunidad y, lejos de cualquier provincianismo estrecho, intentó vivir a través de Mallorca los valores de la cultura moderna y trasladar y comentar esas ideas a sus coetáneos, contribuyendo activamente a animar la vida cultural mallorquina<sup>52</sup>. Antes de la guerra civil fue el último presidente de la “Associació per la Cultura de Mallorca”, hasta la disolución de ésta por orden de la autoridad militar<sup>53</sup>. Vinieron después tiempos difíciles, también para la cultura, durante los cuales, “sentint el dolor de la terra malmenada” pero “enfora de tota passió ineficacç<sup>54</sup>”, continuó luchando con sus conferencias, libros y artículos, en catalán o en castellano según permitieran las circunstancias del momento, por el renacer de la personalidad cultural mallorquina. Tanto en su vida profesional al frente de Industrias Agrícolas de Mallorca, desde donde impulsó la industria agroalimentaria mallorquina, como en la actividad que de-

---

<sup>51</sup> Prólogo de Josep M<sup>a</sup> Llopart a Josep Sureda i Blanes, *Petites històries*, Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca “Les Illes d’Or”, vol. 101, 1971; p. 10.

<sup>52</sup> “Crec que el nostre problema és un problema essencialment de cultura i que la nostra tasca és la de pujar el nivell cultural del país, siguin blancs o negres els qui estan en el poder.”

Joan Miralles Monserrat, “Conversa amb: Josep Sureda Blanes”, *Lluc*, febrero de 1972; pp. 17 (45) – 19 (47).

Es así revelador que en el corto período de tiempo (unos pocos meses de octubre de 1926 a abril de 1927) durante el cual ejerció el cargo de Alcalde Presidente del Ayuntamiento de su villa natal, Artà, una de sus acciones principales fuera la adquisición del terreno para la construcción de la Escuela Graduada y el encargo del proyecto al arquitecto Guillem Forteza. (Libro de Actas, 3 y 30 de diciembre de 1926). Propició asimismo el informe favorable del Ayuntamiento a la cesión del uso y administración del antiguo claustro y edificio del Convento de padres franciscanos a la Orden Regular de S. Francisco “siempre que el edificio sea destinado a la instrucción religiosa, moral y científica” (*ibid.*, 23 de enero de 1927) y la suscripción del Ayuntamiento a la Enciclopedia Espasa (*ibid.*, 3 de diciembre de 1926), e intervino decisivamente para evitar que se cortasen los bellos cipreses del viejo cementerio de Artà (*ibid.*, 21 de noviembre de 1926).

<sup>53</sup> “L’Associació per la Cultura de Mallorca –considerada seguramente >revolucionària!=!- no morí de mort natural: fou dissolta per ordre de l’autoritat militar. El seu darrer president, Josep Sureda i Blanes, m’ha explicat que, quan li demanaren que enterrés la societat, respongué que, segons el reglament, no tenia atribucions per a fer-ho i demanà autorització per celebrar una assemblea general, autorització que, naturalment, no li fou concedida.”

Josep Massot i Muntaner, *Cultura i vida a Mallorca entre la guerra i la postguerra. (1930-1950)*, Publicacions de l’Abadia de Montserrat, Biblioteca Serra d’Or, 1978; p. 57.

<sup>54</sup> Josep Sureda i Blanes, *Petites històries*, Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca “Les Illes d’Or”, vol. 101, 1971; pp. 14-15.

sarrolló en las instituciones cívicas o culturales que lograron sobrevivir al desastre, como la “Societat Arqueològica Luliana”, su actitud vital, siempre sujeta a la alta exigencia moral institucionista<sup>55</sup> y fiel a la escala de valores éticos y culturales en que se había forjado su personalidad, reflejó en todo momento los rasgos de ejemplaridad y servicio que le ha atribuido Josep M<sup>a</sup> Llompart<sup>56</sup>.

En todo caso, nada más alejado de su talante que el tópico del erudito, cultivador *amateur* de la historia, que se desinteresa de las conexiones entre el objeto de su estudio y la realidad en que vive. Al contrario, siguiendo en eso a aquellos historiadores para quienes discurso de la historia y discurso de la acción se remiten el uno al otro, no cree posible comprender el pasado sin una clara percepción del propio proyecto de futuro:

“La història ja no és per a l’home del nostre temps una reconstitució del passat, sinó que enclou tota l’aventura humana: el passat, el present i el futur ... Sols qui es projecti cap al futur atenent al passat, serà capaç de guanyar la visió integral i universal que és un dels senyals de la nostra època”<sup>57</sup>.

\* \* \*

El Neuer Markt, entre la Stefansplatz y la Staatsoper, que fuera otrora una de las plazas más animadas de Viena, con su mercado y sus artistas

---

<sup>55</sup> Según Aranguren:

“La Institución [Libre de Enseñanza] es un modelo de moral de grupo en la España moderna. La austeridad de vida –en estos tiempos de consumismo-, la entrega total a la vocación –en estos tiempos de dispersión y frivolidad- y el puritanismo secularizado –en estos tiempos de laxismo moral- siguen siendo verdaderamente ejemplares.”

(José Luis L. Aranguren, “La Institución, vista desde 1976”, en el suplemento especial de *El País* de 30 de junio de 1976, sobre “La España posible de los educadores”, conmemorando los cien años de la Institución Libre de Enseñanza; p. III).

<sup>56</sup> En su prólogo a *Petites històries*, éste escribió:

“Tal volta l'exemplaritat és l'objectiu bàsic que Josep Sureda i Blanes es proposa. L'exemplaritat i el servei. Perquè l'esperit del temps que ell prolonga i representa era de servir una cultura (no de servir-se'n, com tant sovint esdevé en els nostres dies, marcats per la rauxa, la confusió i la contradicció; per la >crisi=, com diuen els entesos)”.

Josep Sureda i Blanes, *Petites històries* (Prólogo de Josep M<sup>a</sup> Llompart), Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca “Les Illes d’Or”, vol. 101, 1971; p. 9.

El propio Sureda i Blanes confesaba:

“No crec que me pugui creure autor d’obres literàries. Tot el que he intentat fer ha estat una crida als escriptors mallorquins per veure si qualcú més preparat que jo estudia a fons les qüestions i les persones que he exposat en les meves publicacions.”

Joan Miralles Monserrat, “Conversa amb: Josep Sureda Blanes”, *Lluc*, febrero de 1972; pp. 17 (45) – 19 (47).

<sup>57</sup> Josep Sureda i Blanes, *Mallorca i la tradició tècnica*, Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca “Les Illes d’Or”, vol. 70, 1958; p. 26.

ambulantes, es hoy un espacio abandonado a la servidumbre del aparcamiento urbano, aunque una fuente monumental bastante notable, encargo del consejo municipal a Georg Raphael Donner (1737-1739), le da un realce singular. En el centro de la fuente, sobre el chafariz, se alza sostenida por cuatro amorcillos con peces una figura femenina sedente que sujeta embrazado un escudo con la efigie del dios Jano, el de la doble faz. A su alrededor, reclinadas en el reborde del pilón en actitud hierática o medio encaramadas sobre éste en original postura, un pie apoyado todavía en el último escalón de la breve gradería que lo circunda, las representaciones alegóricas de los cuatro ríos de Austria: un hombre joven, un viejo y dos mujeres. La figura femenina representa a Cíbele o Cibeles, un símbolo muy apropiado para los comanditarios de la obra, el consejo municipal de la ciudad, entre cuyas obligaciones estaba la de ocuparse de proveer a las necesidades de sus administrados; no menos idóneo resulta, para la municipalidad vienesa como para cualquier gobernante, el símbolo de Jano, a quien le era dado conocer el pasado y el porvenir.

La figura de Jano, el dios de las dos caras, que preside todo lo que se abre y todo lo que se cierra, es quizás la que mejor encarna la tensión entre identidad y universalidad. La meta a que habría que tender, viene a decirnos Josep Sureda i Blanes, es el difícil equilibrio entre una y otra cara de Jano, entre tradición y modernidad, entre casticismo y europeísmo, procurando siempre que la identidad no alce fronteras que encierren y separen, y que la universalidad no rompa el hilo de la historia y ahogue la personalidad de un pueblo en las “letales aguas de la uniformidad”<sup>58</sup>.

El mallorquín sensible al que habla Sureda i Blanes sin duda sigue interrogándose con más o menos escepticismo sobre su propio devenir y el de su sociedad, pero tiene la posibilidad de conocer su pasado, que sobrevive al menos en los anaqueles de las bibliotecas, y quizás encuentre en la obra científica y literaria de Josep Sureda i Blanes la inspiración para construir un futuro en equilibrada síntesis de tradición y modernidad.

Palma de Mallorca, diciembre de 2002.

---

<sup>58</sup> Archiduque Luis Salvador, *Las Baleares descritas por la palabra y el grabado*. Tomo XI: *Mallorca. Parte General*. Prólogo del traductor; p. viii



ANALES DE LA SOCIEDAD  
ESPAÑOLA DE FÍSICA \* \* \*  
Y QUÍMICA \* \* \* \* \*

CONTRIBUCIÓN

AL

ESTUDIO DE LAS UNIONES DOBLES

POR

ANTONIO MADINAVEITIA Y JOSÉ SUREDA BLANES



ANALES  
DE LA  
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE FÍSICA Y QUÍMICA

---

Año X.

1912

Núm. X.

---

SESION DEL DÍA 4 DE NOVIEMBRE DE 1912.

---

MEMORIAS  
Y NOTAS PRESENTADAS Á LA SOCIEDAD

---

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LAS UNIONES DOBLES, por **Antonio Madinaveitia y José Sureda Blanes.**

1.<sup>a</sup> COMUNICACIÓN.

*Hidrogenación catalítica de los derivados aromáticos  
con una unión etilénica.*

La adición del hidrógeno á las uniones dobles, facilitada por catalizadores, se conoce desde los trabajos clásicos de Sabatier y Sanderens, quienes la realizaron, principalmente, mediante la acción de los metales del grupo del hierro finamente divididos, á temperaturas elevadas. Jokin <sup>1</sup> y Paal <sup>2</sup> efectuaron, por primera vez, la hidrogenación á la temperatura ordinaria, empleando como

---

<sup>1</sup> *Jour. Ru. F y Q.* 38, pág. 406 (1906); 39, pág. 608 (1907).

<sup>2</sup> *B* 38, pág. 1406 (1905); 40, pág. 2209 (1907), y otros.

catalizadores el negro de platino y el paladio coloidal. La hidrogenación de las uniones etilénicas, empleando el negro de platino, se ha generalizado mucho por Willstätter hasta convertirla en método clásico para la determinación de las uniones etilénicas.

La hidrogenación del anillo del benceno á la temperatura ordinaria no fué considerada posible hasta que Willstätter y Hatt <sup>1</sup> la llevaron á cabo, empleando como catalizador el negro de platino y como disolvente el ácido acético glacial.

Los resultados negativos anteriormente obtenidos hicieron suponer un paralelismo entre la reacción de Bayer (oxidación de los derivados etilénicos por el permanganato) y las hidrogenaciones catalíticas á bajas temperaturas. La no hidrogenación de sus uniones dobles constituye un nuevo carácter específico del anillo del benceno.

Al emprender nuestras investigaciones nos proponemos el estudio del mecanismo íntimo de esta hidrogenación catalítica. Como preliminares hemos determinado la relación entre las velocidades de hidrogenación, en frío, de las uniones etilénicas y las de las uniones bencénicas en presencia de los catalizadores hasta ahora empleados. Para este fin hemos efectuado la hidrogenación de derivados aromáticos con una unión etilénica. Como catalizadores hemos empleado el negro de platino, el negro de paladio y el paladio coloidal, hidrogenando con estos catalizadores el ácido cinámico y el eugenol, y empleando en calidad de disolvente el ácido acético <sup>2</sup>.

Como resultado de la primera parte de nuestro trabajo hemos encontrado: que el negro de platino cataliza, sensiblemente con la misma velocidad, la hidrogenación de las uniones etilénicas y la de las uniones dobles del benceno. El paladio, tanto en forma de negro como en forma de coloide, cataliza con una velocidad tal vez mayor que la del platino la hidrogenación de las uniones etilénicas; mientras que la hidrogenación del benceno no la cataliza. En este punto no estamos conformes con los resultados obte-

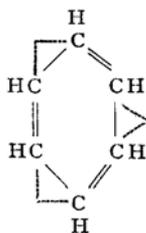
---

<sup>1</sup> B. 35, pág. 1464.

<sup>2</sup> Si en el curso de estas hidrogenaciones hemos entrado, en cierto modo, en el campo de investigación de Willstätter y Wieland, ha sido forzado por la necesidad de fundamentar nuestros trabajos posteriores.

nidos por Wieland <sup>1</sup> que, en su contestación al trabajo de Wills-tätter <sup>2</sup>, pretende que el negro de paladio cataliza la hidrogenación del benceno de un modo análogo al negro de platino.

La hipótesis admitida más generalmente para explicar el carácter aromático del benceno, esto es, la propiedad de funcionar como cuerpo saturado en la mayor parte de las reacciones, á pesar de su falta de hidrógeno, es la de Thiele. Esta admite al benceno como un exágono con tres uniones dobles, en el cual cada átomo de carbono satura la valencia residual que posee al estar unido con otro carbono, por dos valencias principales, con la valencia residual del átomo de carbono próximo; la unión de estas valencias residuales hace equivalentes las uniones sencillas con las dobles:



Esta compensación en las uniones da a anillo su estabilidad característica y hace que las dobles no den, con la misma facilidad, las reacciones de adición que las uniones olefinicas, por faltar á sus átomos de carbono las afinidades residuales libres, que funcionan como centros de atracción para los átomos ó radicales que en estas reacciones se adicionan. De aquí se deduce que, para lograr la adición á las uniones dobles del anillo del benceno, habremos de emplear reactivos bastante enérgicos para que, saltando la unión de las valencias residuales, queden libres los centros de atracción para los átomos que han de saturar la unión doble. Así se explica que el benceno, que no da la reacción de Bayer ni ninguna otra de las reacciones suaves de las uniones olefinicas, adicione tres moléculas de cloro ó de bromo, y dé, con el ozono, un trioiónido.

<sup>1</sup> B. 45, pág. 2615 (1912).

<sup>2</sup> Loc. cit.

La diferencia que hemos encontrado en el distinto modo de funcionar el platino y el paladio como catalizadores para la adición del hidrógeno á las uniones dobles, la explicamos suponiendo que, en presencia del negro de platino, la reacción es de una energía tal que, saltando de la unión de las valencias residuales, produce la adición del hidrógeno á las uniones dobles del anillo, mientras que en presencia del paladio, tanto en forma de negro como en forma coloidal, la reacción, por ser mucho más suave, no produce la adición más que en las uniones olefinicas.

Esta diferencia en el modo de catalizar las hidrogenaciones el platino y el paladio finamente divididos, nos la explicamos por la distinta concentración del hidrógeno adsorbido por las partículas metálicas; en la superficie de la partícula de paladio la concentración de la fase hidrógeno tiene que resultar necesariamente menor que en la superficie del platino, por ser el compuesto del paladio con el hidrógeno de una relativa estabilidad y tener una tensión de hidrógeno seguramente inferior al compuesto análogo del platino, que se pudiera admitir formado en la superficie de la partícula metálica <sup>1</sup>. En prueba de esta hipótesis tenemos la forma de la curva de velocidad de hidrogenación de los compuestos aromáticos con una unión etilénica. Esta curva no presenta ninguna inflexión en el punto correspondiente á la entrada de una molécula de hidrógeno (como debía corresponder por ser la primera parte de la hidrogenación la formación del compuesto aromático con cadena saturada), cuando se emplea como catalizador el negro de platino; pasa, en cambio, en este punto de una velocidad notable á una infinitamente pequeña ó igual á cero cuando se emplea el paladio; tal hecho se explica admitiendo que es tan grande la concentración de la fase hidrógeno en contacto del platino, que la reacción de hidrogenación es instantánea, comparada con la velocidad de las partículas de platino que asoman á la superficie al saturarse el hidrógeno, cuya velocidad es la que medimos como velocidad de reacción.

El hecho de que no se hubiese conseguido la hidrogenación

---

<sup>1</sup> La curva de absorción del paladio para el hidrógeno, según Ostwald (*Lehrb. der allg. Chem.*, II, 3, 109), prueba la formación de una solución sólida; mientras que la curva del platino (Mond, Ramsay y Shields (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, 19·25 (1896) demuestra que en este caso se trata solamente de un fenómeno de adsorción.

del anillo bencénico en solución etérea lo explicamos por la disminución de la tensión parcial del hidrógeno en su fase gaseosa, por estar diluído con los vapores del éter; la reacción se consiguió empleando un disolvente de menor tensión de vapores.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### I.—Preparación de los catalizadores.

*Negro de platino.*—Fue preparado por reducción del cloroplatinato sódico, en solución alcalina, por el formaldehído, según el método de Willstätter y Hatt <sup>1</sup>.

*Negro de paladio.*—En la preparación del negro de paladio modificamos el procedimiento de Wieland <sup>2</sup>, empleando, para la reducción, el formiato sódico en lugar del ácido fórmico y la lejía en porciones separadas, evitando la formación del óxido paladioso, por efectuarse toda la reducción en solución perfectamente neutra.

4 gr. de cloruro de paladio fueron disueltos en 100 cm.<sup>3</sup> de agua; á la solución agregamos el doble de la cantidad calculada de formiato sódico (2 mol.), disueltas en 50 cm.<sup>3</sup> de agua. La mezcla se calentó durante media hora al baño de María; el paladio reducido precipita al fondo del matraz y se lava por decantación hasta que desaparece la reacción del cloro en las aguas de loción; después se filtra á la trompa y se seca en el desecador de vacío, teniendo la precaución de abrir el desecador en atmósfera de nitrógeno.

*Paladio coloidal.*—Fue preparado por el método de Kelber y Schwarz <sup>3</sup>, mediante solución del cloruro paladioso en presencia de un coloide protector.

##### II.—Hidrogenación del ácido cinámico.

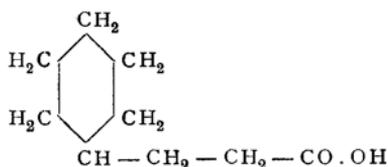
Todas las hidrogenaciones fueron efectuadas en el aparato de Willstätter.

<sup>1</sup> Ber., 45, pág. 1464.

<sup>2</sup> Ber., 43, pág. 484.

<sup>3</sup> Ber., 45, pág. 1946.

*Hidrogenación por el negro de platino.*—2,5 gr. de ácido cinámico fueron disueltos en el mismo peso de ácido acético cristalizante, y á la solución se añadieron 0,2 gr. de negro de platino, introduciéndose el todo en la pera de hidrogenar, y poniendo en marcha el aparato se observó, en intervalos regulares de tiempo, el volumen de hidrógeno absorbido. La reacción terminó á las 18 horas, cuando había desaparecido un volumen de 1622 centímetros cúbicos de hidrógeno á 710 mm. y 20°, siendo la cantidad calculada para la absorción de cuatro moléculas de hidrógeno 1635 cm.<sup>3</sup> á la misma presión y temperatura. La curva de velocidad de la reacción no presenta ningún punto de inflexión. Al terminar la hidrogenación se recogió el contenido de la pera en un matraz, en el que se destiló el ácido acético cuantitativamente al vacío y baja temperatura. El residuo es un cuerpo oleoso que se solidifica en mezcla frigorífica, formando cristales que funden á 11°,6, punto de fusión que no cambia sometiendo el cuerpo á una purificación, disolviéndolo en alcohol y precipitándolo por éter. Tanto la cantidad de hidrógeno absorbido como el análisis elemental demuestran que este cuerpo es el ácido p. hexahidrofénil-propiónico (ácido octohidrocínámico)



sintetizado por Zelinsky <sup>1</sup>.

0,1430 gr. del ácido producen 0,1300 de H<sub>2</sub>O y 0,3618 de CO<sub>2</sub>.

| Encontrado. | Calculado para la fórmula C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> |
|-------------|---|
| C = 69,00   | C = 69,23   |
| H = 10,17   | H = 10,25   |

Para caracterizar el ácido fué obtenida la sal de plata, preci-

<sup>1</sup> *Ber.*, 41, pág. 2696

pitando la solución alcohólica de la sal sódica del ácido, obtenida por neutralización del ácido libre por la sosa, por el nitrato de plata. La sal precipita amorfa y no pudo ser cristalizada por su falta de solubilidad en todos los disolventes.

0,118 gr. de sal producen por incineración 0,482 gr. de Ag.

|      | Hallada. | Calculada para $C_9H_{15}O_2Ag$ |
|------|----------|---------------------------------|
| Ag % | 40,85    | 40,11                           |

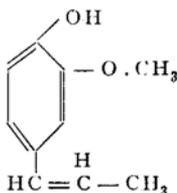
El ácido presenta las solubilidades y el olor semejantes á los de los ácidos grasos del mismo número de átomos de carbono. Siendo éste un caso en el que se comprueba muy bien el influjo del anillo del benceno en las propiedades organolépticas de los cuerpos.

*Hidrogenación por el negro de paladio.*—1 gr. de ácido cinámico disuelto en 1 gr. de ácido acético fué sometido á la hidrogenación en presencia de 0,1 gr. de negro de paladio. Á los 75 minutos se detiene totalmente la absorción del hidrógeno; en 4 horas más que estuvo el aparato en marcha no pudo apreciarse disminución en el volumen del hidrógeno; la absorción es de 150 cm.<sup>3</sup> (á 20° y 710 mm.) de gas, siendo el volumen del hidrógeno necesario para la formación del ácido  $\beta$ -fenilpropiónico (ácido hidrocínámico) 169 cm.<sup>3</sup> en condiciones idénticas. La curva de la reacción es sensiblemente recta, hasta el punto en que la reacción se detiene bruscamente. El producto de la hidrogenación, aislado por evaporación previa del ácido acético y precipitación del alcohol por el agua, es un cuerpo cristalino que funde á 47° (el ácido hidrocínámico funde á los 48°,7).

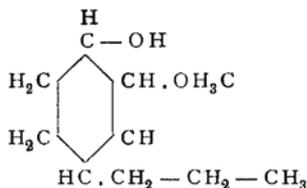
*Hidrogenación por el paladio coloidal.*—Se disuelve 1 gr. de ácido cinámico en una solución de 0,1 gr. de paladio coloidal en 10 cm.<sup>3</sup> de ácido acético. La hidrogenación marcha durante una hora, en cuyo momento se detiene, no habiendo más absorción de hidrógeno durante 6 horas más que funcionó el aparato. Han sido absorbidos 180 cm.<sup>3</sup>, y el producto de hidrogenación es el ácido hidrocínámico,

**III.—Hidrogenación del eugenol.**

*Hidrogenación por el negro de platino.*—2 gr. de eugenol



fueron disueltos en la misma cantidad de ácido acético y sometidos á la hidrogenación en presencia de 0,2 gr. de negro de platino. Á las 30 horas habían sido absorbidos 1900 cm.<sup>3</sup> de hidrógeno (20° y 710 mm.). El producto de hidrogenación se diluyó con éter y se sacudió con lejía de sosa para separar el ácido acético; la solución etérea se secó con cloruro cálcico y se evaporó; el residuo oleaginoso fué sometido á la destilación fraccionada á 12 mm. de presión; á los 63° pasa un producto todavía no bien estudiado; á los 125° pasa, con buen rendimiento, otro cuerpo cuyo análisis elemental corresponde á la fórmula del *3 propano-1-oximetil-ciclohexanol* (octohidro-eugenol)



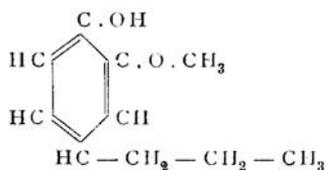
0,1270 gr. de substancia producen 0,1301 gr. de H<sub>2</sub>O y 0,3254 gr. de CO<sub>2</sub>.

| Hallado.  | Calculado para la fórmula C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> |
|-----------|--|
| C = 69,96 | C = 69,76  |
| H = 11,36 | H = 11,62  |

Este cuerpo, no descrito hasta ahora, es un aceite incristali-

zable, miscible en todas proporciones con el ácido acético, el alcohol y el éter; insoluble en el agua y el éter de petróleo.

*Hidrogenación por el negro de paladio.*—4 gr. de eugenol disueltos en su peso de ácido acético fueron hidrogenados en presencia de 0,4 gr. de negro de paladio. A las 8 horas han sido absorbidos 650 cm.<sup>3</sup> de hidrógeno (20° y 710 mm.), parándose en este punto la reacción; la cantidad calculada para la formación del 2 oximetil-3-oxipropilbenzol (hidroeugenol)



es de 615 cm.<sup>3</sup> (20° y 710 mm.); el producto de reducción, que fué aislado por destilación á presión atmosférica, pasó entre los 244° y 245° (el hidroeugenol destila á los 240°-241°)<sup>1</sup>.

(Madrid: Laboratorio químico de la Junta para la Ampliación de Estudios.)



# Über Platin in Spanien.

Von

**Dr. Josep Sureda i Blanes.**

---

---

Sonderabdruck aus der „Chemiker-Zeitung“  
1916, Nr. 75, S. 545.

---

---

Cöthen (Anhalt).  
Verlag der Chemiker-Zeitung Otto v. Balem  
1916



## Sonderabdruck aus der „Chemiker-Zeitung“ 1916.

(Abdruck aus der „Chemiker-Zeitung“ ist nur mit Angabe der Quelle gestattet.)

---

### Über Platin in Spanien.

Von Dr. Josep Sureda i Blanes.

In den meisten Werken über Mineralogie heißt es, daß die Eingeborenen Südamerikas das Platin kannten, noch ehe es WOOD im Jahre 1741 nach Europa gebracht und DON ANTONIO DE ULLOA es in seinem Bericht über eine Reise nach Südamerika (1748) erwähnt hat. PLINIUS der Ältere spricht indessen schon von einem »weißen Blei«, schwerer und geschmeidiger als Gold, das sich in den Goldwäschereien und Gruben Galiciens und Lusitaniens vorfand und zusammen mit Gold auf dem Grunde der Körbe gesammelt und für sich allein geschmolzen wurde. Ferner reden die Schriftsteller von einem »weißen Gold«, das in Goldgruben vorkam. Wahrscheinlich waren das »weiße Blei« und das »weiße Gold« nichts anderes als Platin. Noch heute findet man in mehreren spanischen Flüssen kleine Mengen Platin, z. B. im Sil, dessen Goldanspülungen schon von den Römern ausgebeutet wurden. Hieraus ergibt sich, daß das Platin in Spanien bereits bekannt war, bevor WOOD es im 18. Jahrhundert dorthin brachte, und da sehr wahrscheinlich das von PLINIUS erwähnte »plumbum candidum« unser Platin war, darf man wohl behaupten, daß dieses Metall bereits vor dem 1. Jahrhundert in Spanien gefunden wurde.

1806 veröffentlichte VAUQUELIN eine viel umstrittene Schrift über das Vorhandensein von Platin in den Silbergruben von Guadalcanal in Estremadura, worin er behauptet, dieses Metall stets in Mengen von  $\frac{1}{10}\%$  bis zu bloßen Anzeichen gefunden zu haben. Diese Angaben wurden jedoch von BERZELIUS widerlegt. 1847 entdeckte GUEYMARD das Platin im Tetraedrit des Mont Chapeau im Drac-Tal in den Hochalpen. In diesem Mineral, dessen Beschaffenheit und Vorkommen demjenigen der Mineralien von Guadalcanal sehr ähnlich ist, fand er bei 100 von ihm selbst ausgeführten und in Paris nachgeprüften Analysen bloß ganz geringe Mengen Platin und zwar auch nur in 20% der vorgenommenen Versuche. Diese geringe Übereinstimmung mit den Angaben VAUQUELINS, ihre Widerlegung durch einen so hochangesehenen Fachmann wie BERZELIUS sowie schließlich die schwerwiegende Tatsache, daß das Platin von Guadalcanal später nicht mehr erwähnt wurde, lassen die Vermutung zu, daß VAUQUELINS Angaben unrichtig waren.

PIÑA DE RUBIES, der an der Auffindung von Platinablagerungen in Spanien hervorragenden Anteil hat, hat die Spektralanalyse von vier Mineralproben aus den Gruben von Guadalcanal gemacht, die dem Nationalmuseum für Naturgeschichte entstammen; allein in keinem der zwölf von ihm verzeichneten Spektrogramme zeigten sich Platinlinien.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE und DEBRAY fanden Platin in einem aus Spanien herrührenden Mineral, machen jedoch keinerlei nähere Angaben

über seinen Ursprung und die Gegend, wo es gefunden wurde. Wie ORIO berichtet, fand MAESTRE Platin im Westen Asturiens verstreut und in einem glimmerhaltigen Schiefer mit Eisenkies vermischt. CALDERÓN sagt in seinem Werke »Die Mineralien Spaniens«: »Man spricht von Spuren von Platin im Goldsande des Darro (Granada), in Peñaflor (Sevilla) und in Nava de Jadraque (Guadaljara); allein bis heute hat man an keinem dieser Punkte mineralogische Spuren vorgefunden.« Wie schon erwähnt, gibt es auch im Sil kleine Mengen Platin, doch weist keine der angeführten Örtlichkeiten Platin im Muttergestein des Peridotit auf, der die Urablagerung dieses Metalles ist, hauptsächlich im Ural, dessen Goldfelder 95% der Platinausbeute unserer Erde liefern. Lagerungen, die sich nicht in der erwähnten Form darbieten, ermangeln praktischer Bedeutung.

Im Süden Spaniens und in der Sierra de Ronda gibt es nun eine mächtige Peridotitlagerung, die eine der bedeutendsten ist, die wir bis heute kennen. Es genügt zu sagen, daß eine dieser Lagerungen 72 km Länge und 20 km Breite mißt. Die zweitbedeutendste findet sich in der Sierra de la Alpujarras und mißt 16 km auf 6 km. Außerdem gibt es noch einige andere von 1—5 km Durchmesser im Umkreis der beiden erwähnten Lagerungen. In bezug auf die petrographische Zusammensetzung dieser vulkanischen Massen verdanken wir DON JOSÉ MAC PHERSON und ORUETA VATER schon vor 1885 ausgeführte umfangreiche Untersuchungen. Nach ihrem Dafürhalten bestanden die Felsen aus Serpentin. Diese Meinung herrschte bis 1885 vor. Dann kamen MICHEL LEVY und BERGERSON im Auftrag der Pariser ACADÉMIE DES SCIENCES nach Malaga, um die Wirkungen des Erdbebens zu erforschen, das im Jahre vorher in Andalusien stattgefunden hatte. Sie gelangten zur Überzeugung, daß die hypogenischen Massen des Gebirgslandes von Ronda aus Norit und Lherzolith bestehen. Zu diesen zwei Ansichten gesellte sich eine dritte. Der Geologe DON DOMINGO DE ORUETA unternahm die petrographische Erforschung des Gebirgslandes von Ronda, und diese führte ihn zur Auffindung von Platin.<sup>1)</sup>

ORUETA durchstreifte das Gebirgsland von Ronda nach allen Richtungen; er sammelte eine Menge Gesteinsproben, prüfte mehr als 500 dieser Schnitte mit dem Mikroskop und gelangte zu dem Ergebnis, daß die erwähnten Gesteine Peridotite von ausnahmsweise reiner Beschaffenheit sind und ihren Zustand nicht verändert haben. Es finden sich dort Gesteine vom basischen Dunit bis zum sauren Norit, und zwar sind sie nicht zufällig gruppiert, sondern folgen dem SORETSchen Gesetz. Diese Gesteine entsprechen vollkommen denjenigen, die die platinhaltigen Lagerungen des Urals bilden. Der einzige Unterschied, der besteht, bezieht sich nicht auf die Struktur des Gesteins, sondern auf die Größe der Felsen. Die größte Gesteinsmasse des Urals, die von Tagilsk, mißt 50 qkm, die von Ronda 1400 qkm, und dieses Verhältnis zeigen auch die übrigen. ORUETA folgert daraus, daß die Peri-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1915, S. 892.

dotite von Ronda denen des Urals gleichkommen, und da diese platinhaltig sind, sich dieses Metall auch im Gebirgsland von Ronda vorfinden kann. Das Platin kommt nur in einem Gestein von der peridotischen Serie, im Dunit, vor. PIÑA studierte nun die Dunite von Ronda und fand, daß sie genau dieselbe Zusammensetzung aufweisen wie die platinhaltigen Dunite des Urals, wodurch er die petrographische Untersuchung des ORUETA vollständig bestätigte. Daraufhin schritt man sogleich zur Erforschung des Platins in den Sedimenten dieser Gesteine, indem man von verschiedenen Schuttmassen verschiedenen Ursprungs ausging, die dem Grundgestein so nahe als möglich entnommen waren. Dieser Schutt wurde von PIÑA und CAMPO spektrographisch untersucht. Sie fanden in der Tat Platin. Daraufhin schritt man zu einer vorläufigen Untersuchung des Schutts mittels Anbohrung, eine Arbeit, die DOMINGO DE ORUETA trotz großer Schwierigkeiten durchsetzte. Der Sand wurde zunächst in einem »rocker«, und die Rückstände dieser »rocker« schließlich im Goldsieb gewaschen, wobei auf dem Boden des Siebes unter den Mineralrückständen große weiße und glänzende Körner metallischen Platins gefunden wurden, die nach den Analysen von HAUSER und PIÑA 78—82% Platin enthielten.

Eine Menge Schutt für Ausbeutung von vielen Jahren ist vorhanden; seine Dichtigkeit schwankt zwischen einem und zwei Metern, obwohl seine Tiefe nur 15 m beträgt. Der Schutt besteht aus Sand, was bei der Billigkeit eines Spülverfahrens von großem Vorteil ist. Der Feingehalt dieses Schutts beträgt 2—3 g Platin auf den cbm. Man bedenke, daß im Ural Felder ausgebeutet werden, die nur 0,20—0,25 g auf den cbm enthalten, was auf den großen Gewinn schließen läßt, der aus einer Ausbeutung dieses Platinvorkommens in Spanien möglicherweise erzielt werden kann. Bevor man jedoch dazu schreitet, muß man die Ausdehnung der platinhaltigen und der platinarmen Zonen feststellen. ORUETA schätzt die Kosten dieser Untersuchung allein auf 250 000—300 000 Pesetas; sie würde ungefähr 5 Jahre in Anspruch nehmen. Da er das Unternehmen von sich aus nicht in die Hand nehmen kann, hat er es dem spanischen Staate vorgeschlagen, der durch Königliches Dekret vom 4. November 1915 den Plan angenommen und das Geologische Institut beauftragt hat, die Pläne und den Kostenanschlag für die Untersuchung auszuarbeiten. Vor sechs Monaten ist mit dieser Arbeit begonnen worden.



## SOBRE PLATÍ A ESPANYA

---

**Dr. Josep Sureda i Blanes**

(Separata de la "Chemiker Zeitung" n<sup>o</sup> 75, 1916, pàg. 545)

**A** la majoria d'obres de mineralogia es diu que els aborígens de Sudamèrica coneixien el platí abans que Wood el dugués a Europa l'any 1741 i Don Antonio de Ulloa l'esmentà en el seu relat sobre un viatge a Sudamèrica (1748). No obstant, Plini el Vell ja parla d'un "plom blanc", més pesat i mal·leable que l'or, que es trobava en els llavadors i mines d'or de Galícia i Lusitània i que es recollia juntament amb l'or al fons dels garbells i es fonia a part. Els escriptors parlen també d'un "or blanc" que es trobava a les mines d'or. Probablement, el "plom blanc" i l'"or blanc" no eren altra cosa que platí. Encara avui, a diferents rius espanyols es troben petites quantitats de platí, per exemple en el Sil, on els romans ja hi explotaven l'or natiu. D'això es dedueix que a Espanya el platí ja era conegut abans que Wood li dugués en el segle XVIII, i com que el "plumbum candidum" citat per Plini molt probablement era el nostre platí, es pot bellament afirmar que aquest metall ja es trobava a Espanya abans del segle I.

L'any 1806, Vauquelin va publicar un assaig molt discutit sobre la presència de platí a les mines de plata de Guadalcanal, a Estremadura, en el qual afirmava haver trobat aquest metall en quantitats que oscil·laven entre un 1/10 per cent i simples indicis. Però aquestes dades varen esser rebatudes per Berzelius. L'any 1847, Gueymard va descobrir el platí en el tetraedrit del Mont Chapeau, a la Val du Drac dels Alps superiors. En aquest mineral, la composició i jaciments del qual s'assemblen molt als dels minerals de Guadalcanal, només va trobar, en 100 anàlisis realitzades per ell mateix i comprovades a París, quantitats molt petites de platí, i encara només en el 20 per cent de les proves que va fer. Aquesta escassa coincidència amb les dades de Vauquelin, el seu rebuig per part d'un expert de tant de prestigi com Berzelius, així com finalment el fet tan contundent que el platí de Guadalcanal ja no es torna a esmentar posteriorment, permeten sospitar que les dades de Vauquelin no eren correctes.

Piña de Rubies, que va tenir una participació molt important en la localització de sediments de platí a Espanya, ha fet l'anàlisi espectral de quatre proves de mineral de les mines de Guadalcanal, procedents del Museu Nacional d'Història Natural; però a cap dels dotze espectrogrames que ha registrat no s'hi troben línies de platí.

Sainte-Claire Deville i Debray varen trobar platí a un mineral procedent d'Espanya, però no donaren cap indicació sobre la seva procedència i la contrada on es va trobar. Segons informa Orio, Maestre va trobar platí espargit per la part occidental d'Astúries i mesclat amb grava ferruginosa dins pissarra que contenia mica. Calderón, a la seva obra "Els minerals d'Espanya", diu: "Es parla de vestigis de platí a l'arena aurífera del Darro (Granada), a Peñafior (Sevilla) i a Nava de Jadraque (Guadalajara); però fins al dia d'avui no s'han trobat vestigis mineralògics a cap d'aquests punts". Com ja s'ha indicat, també en el Sil hi ha petites quantitats de platí, però a cap dels llocs esmentats no es troba platí a la roca mare de la peridotita, que és la sedimentació primitiva d'aquest metall, principalment en els Urals, els camps aurífers dels quals proporcionen el 95 per cent del platí que s'extreu a la Terra. Les sedimentacions que no es presenten en la forma esmentada no tenen pràcticament cap importància.

En el sud d'Espanya i a la Serra de Ronda hi ha una sedimentació considerable de peridotita que és una de les més importants que es coneixen fins avui. Basta dir que una d'aquestes sedimentacions fa 72 quilòmetres de llargària per 20 d'amplària. La segona més important es troba a la Serra de les Alpujarras i fa 16 per 6 quilòmetres. A més n'hi ha algunes altres de 1 a 5 quilòmetres de diàmetre en els voltants de les dues ja esmentades. Pel que fa a la composició petrogràfica d'aquestes masses volcàniques disposam d'anàlisis fetes ja abans de 1885 per Don José Mac Pherson i Orueta Vater. Segons la seva convicció, les riques estaven formades per serpentina. Aquesta opinió era general fins l'any 1885. Llavors varen anar a Màlaga, per encàrrec de l'Acadèmia de les Ciències de París, Michel Levy i Bergerson, per tal d'estudiar els efectes del terratrèmol que s'havia produït a Andalusia l'any abans. Varen arribar a la conclusió que les masses hipogèniques de la zona muntanyosa de Ronda estaven formades per norita i berzelianita. A aquestes dues opinions se n'hi va afegir una tercera. El geòleg Don Domingo de Orueta va emprendre l'exploració petrogràfica de la serralada de Ronda, i això el va dur a trobar platí.

Orueta va recórrer la serralada de Ronda en totes direccions; va recollir gran quantitat de proves de mineral, va analitzar al microscopi més de 500 d'aquestes proves, i va arribar a la conclusió que els minerals esmentats eren peridotites d'una composició excepcionalment pura i no havien canviat el seu estat. Allà es troben minerals des de la dunita, bàsi-

ca, fins a la norita, àcida, i no estan agrupats casualment, sinó seguint la Llei de Soret. Aquests minerals es corresponen perfectament amb els que formen les sedimentacions dels Urals que contenen platí. L'única diferència que hi ha no afecta a l'estructura del mineral, sinó al tamany de les roques. La massa rocosa més gran dels Urals, la de Tagilsk, té una superfície de 50 quilòmetres quadrats, la de Ronda 1.400 quilòmetres quadrats, i les altres estan en la mateixa proporció. Orueta dedueix d'això que les peridotites de Ronda són iguals a les dels Urals, i que com que aquestes contenen platí, també s'ha de poder trobar aquest metall a la serralada de Ronda. El platí només es troba en un mineral de la sèrie peridòtica, la dunita. Piña va estudiar les dunites de Ronda i va descobrir que presenten exactament la mateixa composició que les dunites dels Urals que contenen platí, confirmant així completament la investigació petrogràfica d'Orueta. A la vista d'això, es va investigar el platí en els sediments d'aquestes roques, a partir de diferents masses de pedreny de diferents procedències, extretes amb la composició més semblant possible a la roca originària. Piña i Campo varen analitzar espectrogràficament aquest pedreny. I efectivament hi varen trobar platí. Seguidament es va procedir a una investigació provisional del pedreny mitjançant sondeigs, un treball que Domingo de Orueta va imposar a pesar de moltes dificultats. Primer l'arena es va rentar en un "rocker", i els residus d'aquest "rocker" finalment es varen passar pel garbell de l'or, i al fons del garbell es varen trobar, entre els residus minerals, grans grossos i llunts de platí metàl·lic, que segons les anàlisis de Hauser i Piña contien un 78-82 % de platí.

Es disposa d'una quantitat de pedreny resultant de l'explotació de molts d'anys; la seva densitat oscil·la entre un i dos metres, si bé la profunditat només és de 15 metres. El pedreny consta d'arena, cosa que suposa un gran avantatge degut a la baratura del sistema de rentat. La llei d'aquest pedreny és de 2-3 grams de platí per metre cúbic. Pensem que als Urals s'exploten camps que només contenen 0,20-0,25 grams per metre cúbic, cosa que permet deduir els elevats guanys que possiblement es podrien aconseguir amb l'explotació d'aquest jaciment de platí a Espanya. Però abans de posar-s'hi s'ha de comprovar l'extensió de les zones riques en platí i les zones pobres. Orueta calcula que només aquesta investigació costaria 250.000-300.000 pessetes, i exigiria aproximadament 5 anys de feina. Com que ell no pot escometre l'empresa pels seus mitjans, l'ha proposada a l'Estat espanyol, que per Reial Decret de 4 de novembre de 1915 l'ha acceptada i ha encarregat l'Institut Geològic que elabori el pla de treball i el pressupost de la investigació. Fa sis mesos varen començar aquestes tasques.



# EL CONCEPTO DE RADICAL EN QUÍMICA ORGÁNICA

---

Dr. Josep Sureda i Blanes

Revista *Iberica*, 17 de junio de 1916, nº 129, pág. 398.

La existencia de grupos atómicos capaces de combinarse a modo de cuerpos simples, ha sido sospechada desde los comienzos de la Química moderna; sin embargo, el concepto de radical ha ido modificándose, al pasar a formar parte de las distintas teorías que sucesivamente han dominado en Química, llegando a poseer los significados más diversos. El sentido primitivo de las palabras *radical*, *base*, etc. se deduce claramente de la siguiente frase de Lavoisier: “hay que distinguir, pues, en todo ácido, la base acedificable, a la cual M. de Morveau ha dado el nombre de radical, y el principio acedificante, es decir, el oxígeno”<sup>1</sup>. Lavoisier consideraba a los Hidrocarburos como radicales combustibles, y a los compuestos oxigenados como óxidos de aquéllos<sup>2</sup>.

Berzelius introdujo la idea de radical en su teoría electroquímica, estribando, según él, la diferencia entre cuerpos orgánicos e inorgánicos, en que entre los últimos, todos los cuerpos oxidados poseían un radical simple, mientras que los orgánicos contenían un radical más o menos complicado<sup>3</sup>.

Más tarde, Liebig y Wöhler, en sus clásicas investigaciones sobre el radical del ácido benzoico<sup>4</sup>, aclararon y afirmaron el concepto de radical, llegando Liebig en 1843 a definir la Química orgánica, como la química de los radicales compuestos<sup>5</sup>, y refiriéndose a la naturaleza de estos últimos, dice que pueden unirse con el oxígeno y el azufre, pudiendo formar ácidos y bases, en muchos casos con el hidrógeno, formando ácidos hidro-

---

<sup>1</sup> *Traité de Chimie*, t. I, p. 69 (1973).

<sup>2</sup> *Id.*, pág. 123-124.

<sup>3</sup> *Tratado de Química*, ed. española, pág. 37.

<sup>4</sup> *Lieb. Ann.* 3, 249 (1832).

<sup>5</sup> *Handbuch der organischen Chemie*, pág. 1 (1843).

genados. Entre los radicales formadores de ácidos, colocaba al Cianógeno, Mellano ( $C_{18}H_{13}$ ), Benzoilo, Cinamilo, Salicilo, Acetilo, Formilo, y otros; formadores de bases eran, el Etilo, Metilo, etc.<sup>6</sup> Muchos químicos aceptaron las ideas de Liebig, considerando a los radicales como agrupaciones atómicas, contenidas en los compuestos, de las cuales unas existían realmente en la molécula, pero otras tenían sólo existencia hipotética, lo que explicaba que se creyeran conocidas unas al estado libre y otras no, dirigiéndose los esfuerzos de muchos químicos a aislar tales radicales, y aun se creyó haber aislado alguno de ellos, como el Metilo y el Etilo. Pero, aunque se logró separar de algunas combinaciones orgánicas, grupos atómicos cuya composición centesimal concordaba con la de los radicales buscados, su conducta era esencialmente distinta de la que podía esperarse, porque los radicales, al parecer aislados, no tenían las unidades de afinidad libres, que deben caracterizar tales compuestos, sino que formaban combinaciones saturadas, polímeras con los radicales hipotéticos.

Berzelius y los partidarios de la teoría electroquímica, al combatir encarnizadamente la teoría de las substituciones de Dumas y Laurent, establecieron nuevas y complicadas hipótesis sobre la naturaleza de los radicales, en cuyo relato no nos detendremos, porque eran más un esfuerzo para salvar sus ideas, que un desapasionado estudio del modo cómo realmente los cuerpos se conducían.

El concepto de radical, en efecto, perdía, cada vez más, su significado dualístico-electroquímico, y era admitido en una forma que excluía su existencia al estado libre. Gerhardt, decía: “llamo radicales o residuos, los elementos de todo cuerpo que pueden ser transportados de un cuerpo a otro, por efecto de una doble descomposición” y, más tarde, añade: “tomo la expresión de radical en el sentido de relación y no en el de cuerpo aislable o aislado”<sup>7</sup>; eran, pues, los radicales considerados como restos invariables que pasaban inalterados de una molécula a otra.

Pero, pronto las investigaciones de los químicos profundizaron más y más el estudio de los cuerpos, y se dirigieron no ya a estudiar la naturaleza de los radicales, sino la de los átomos que los formaban, y así se desarrollaron esas páginas brillantísimas de la historia química, que de tan fructífero resultado fueron para el progreso de esta ciencia, formadas por las diversas teorías que se han ideado, para explicar el modo cómo están unidos los átomos en la molécula, esto es, la Constitución o Estructura de los cuerpos.

Los estudios de estructura química, han venido desarrollándose, partiendo de la idea de atomicidad o basicidad de un elemento, idea deriva-

---

<sup>6</sup> Id., pág.8.

<sup>7</sup> *Traité de Chimie organique*, t. IV, 568 (1856).

da de la capacidad de saturación de los tiempos de Berzelius, y que se confunde con la de valencia de W. v. Hofmann.

Kekulé, a quien tanto deben estos estudios, defendió siempre la constancia de la valencia de los elementos, enfrente de los partidarios de la teoría de la máxima capacidad de saturación<sup>8</sup>, y estableció como fija la tetravalencia del carbono<sup>9</sup>, que ya antes habían discutido Frankland y Kolbe. Alrededor de esta idea ha venido desarrollándose, modernamente, el estudio de la estructura química de los cuerpos orgánicos. Sin embargo, ya, Beayer, al establecer en 1885 sus siete famosas proposiciones<sup>10</sup> que realmente compendian las ideas más generalmente admitidas, en aquel tiempo, sobre la naturaleza del carbono y de sus derivados, notaba expresamente en su proposición primera: “el carbono es, en general, tetravalente”, porque ya entonces se dudaba de la total exactitud de la regla, teniéndose por verosímil la existencia de un átomo de carbono bivalente en compuestos cianogenados, aparte del óxido de carbono, conocido desde antiguo. Hoy día, se admiten además, carbonos bivalentes en los isocianuros alquílicos y arílicos  $RN=C$ , en los ácidos cianhídrico  $HNC$ , y fulmínico  $HONC$ , y en algunos otros cuerpos, extendiéndose cada vez más la idea de la variabilidad de la valencia, habiéndose Nef basado, en parte, en ella para sistematizar sus concepciones teóricas<sup>11</sup>.

En los comienzos de la Química moderna, la *niebla de los radicales velaba la vista de los átomos*, según la frase de Kekulé; actualmente, ha sido el estudio de la naturaleza de los átomos la que ha conducido a precisar el concepto de radical, aclarándolo y dándole un nuevo significado más exacto. Este significado se deduce de los numerosos trabajos realizados por diversos autores sobre la naturaleza del Trifenilmetilo y de las notables investigaciones sobre los radicales con nitrógeno bi- y tetravalente de Wieland y sus discípulos.

Gomberg<sup>12</sup> en 1900 descubrió el Trifenilmetilo, al que asignó el carácter de radical y en el que admitía un átomo de carbono trivalente. Este cuerpo presenta en numerosas relaciones carácter no saturado, con el oxígeno del aire forma un peróxido y los halógenos son adicionados con suma facilidad. Schmidlin<sup>13</sup> encontró que el Trifenilmetilo existe en dos

---

<sup>8</sup> Comp. rend. 58, 512 (1864).

<sup>9</sup> Lieb. Ann. 106. 153, 154 (1858).

<sup>10</sup> Ber. d. Deutsch. Ch. Ges. 18, 2278 (1885).

<sup>11</sup> On the Fundamental Conceptions Underlying the Chemistry of the Element Carbon. Jour. of the Amer. Ch. Soc. 26. 1549 (1904).

<sup>12</sup> Ber. d. Deutsch. Ch. 33, 3150 (1900).

<sup>13</sup> Ver. d. Deutsch. Ch. 41, 2471 (1908).

modificaciones: incoloro en estado sólido, y amarillo en disolución, si bien fue de la opinión de que se trataba de una transposición quinoidea. Schlenck ha sido el que ha solucinado el problema del *Trifenilmetilo*<sup>14</sup>. Obtuvo una serie de cuerpos análogos al Trifenilmetilo y demostró que las disoluciones bencénicas de este cuerpo no conducen la corriente eléctrica, mientras que, como Walden<sup>15</sup> ha probado, las disoluciones de Trifenilmetilo en anhídrido sulfuroso líquido conducen la corriente, debiendo, por tanto, contener iones. De estas observaciones y de otras realizadas en cuerpos análogos, se deduce que el Trifenilmetilo existe tanto en los disolventes orgánicos, como en los inorgánicos<sup>16</sup>, pero sólo en estos últimos al estado de ión. Kart H. Meyer y H. Wieland descubrieron que el Trifenilmetilo, o los Trifenilhalógenometanos al estado de ion (disoluciones en anhídrido sulfuroso) no presentan ningún espectro de absorción, pero que en disolución bencénica presentan un espectro de absorción característico con anchas bandas en el verde<sup>17</sup>, y Piccard probó la disociación del Hexafeniletano por el método calorimétrico<sup>18</sup>. Existen, pues, notables diferencias entre iones y radicales.

Nuevos cuerpos con carbono trivalente han sido descritos, v. gr. los Ketilos metálicos de Schlenck y Thal<sup>19</sup>, el  $\alpha$  Ketometilo que puede reaccionar bajo una forma tautómera: el Aroxilo, radical orgánico con oxígeno monovalente<sup>20</sup> y otros.

Además, los radicales inorgánicos NO y NO<sub>2</sub> han encontrado en química orgánica una serie de derivados. Wieland, en las numerosas investigaciones publicadas en los siete años últimos sobre las Tetraarilhidracinas<sup>21</sup>, ha demostrado que la influencia del grupo Fenilo en la Hidracina, con relación a la disociación, es análoga a la de los Hexaariletanitrógenos, que poseen un átomo de nitrógeno bivalente, habiéndose además descrito un radical con nitrógeno tetravalente, el óxido de Difencilnitrógeno<sup>22</sup>.

Hay que suponer, como consecuencia de los trabajos anteriormente

---

<sup>14</sup> Habilitationsschrift, Manchen 1910.

<sup>15</sup> Zeitschr. Für phys. Ch. 43, 443 y 452.

<sup>16</sup> Schleack ha demostrado que en la electrólisis del Trifenilbromometrano, en dióxido de azufre, se forma en el cátodo Trifenilmetilo. (e. c.)

<sup>17</sup> Ver. d. deutsch. Ch. Ges. 44, 2559 (1911).

<sup>18</sup> Lieb. Ann. 381 347 (1911).

<sup>19</sup> Ver. d. deutsch. Ch. Ges. 46, 2840 (1913).

<sup>20</sup> Pummerer y Franckfurter, Ver. d. deutsch. Ch. Ges. 47, 1472 (1914).

<sup>21</sup> Wieland. Die Hidrazine, pág. 71 y sig. Stuttgart, 1913.

<sup>22</sup> Wieland y Offenbächer. Ver. d. deutsch. Ch. Ges. 47, 2111 (1914).

citados, que la existencia de radicales libres, poseyendo una valencia no saturada, será debido a que la introducción de grupos arílicos, ya en el metilo, ya en el NO, o en el NO<sub>2</sub>, debilitan la valencia del carbono o del nitrógeno y posibilitan la existencia del radical al estado libre.

Thiele<sup>23</sup> ha explicado la existencia de los Triarilmetilos Ar<sub>3</sub> C-, por la teoría de las valencias parciales, suponiendo que la cuarta valencia del carbono ha sido absorbida, en parte, por el resto aromático, y que la parte de la valencia restante es insuficiente para unirse con otro radical y formar un cuerpo saturado.

Como se ve, la antigua definición de radical, es insuficiente, y Wieland<sup>24</sup> ha propuesto la siguiente, que concuerda mejor con la realidad de los hechos. Según él, radicales son “Complejos no saturados, libres, de carácter atómico y con un número de valencias anormal”. Los radicales, como los átomos, no poseen carga eléctrica alguna y se diferencian de los iones, como hemos visto, en sus propiedades ópticas. La existencia de radicales libres, no aislados porque por su inestabilidad pasan rápidamente a formar otros cuerpos, es muy probable, como grado intermedio, en algunas reacciones.

---

<sup>23</sup> Lieb. Ann. 319, 134.

<sup>24</sup> Ver. d. deutsch. Ch. Ges. 48, 1098 (1915).



ARXIVS  
DE L'INSTITVT DE CIÈNCIES

ANY V - N.º 4



INSTITVT D'ESTVDIS CATALANS  
PALAV DE LA DIPVTACIÓ  
BARCELONA

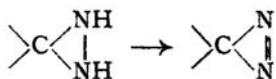


# SOBRE LA CONSTITUCIÓ DELS COMPOSTOS DIAZOICS ALIFÀTICS

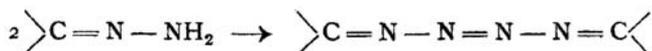
## I

### CONSTITUCIÓ DE LA HIDRAZONA DEL BENZALDEHID

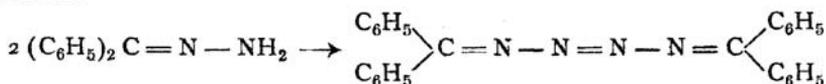
Poc temps després del descobriment de la Hidracina i dels productes que resulten de la seva acció sobre els aldehyds i les quetones, foren descrits per Curtius i sos col·laboradors (1) una sèrie de nous Compostos diazoics, entre ells la Diazodesoxibenzoïna (Azibencil), de la qual més avall ens ocuparem. Aquests cossos nous eren obtinguts oxidant les Hidrazones per l'òxid de mercuri. Segons les idees de Curtius, els Compostos diazoics se formarien solament sortint de derivats hidracimetilènics:



mentre que les Hidrazones produirien els làbils tetrazens:



Així, per exemple: el producte resultant de l'oxidació de la Hidrazona de la Benzofenoma era considerat per Curtius (2) com Tetrafenil-tetrazèn:

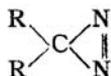


(1) Th. Curtius i Thun: *J. pr. Ch.*, 44, 161 (1891); Curtius i Lang: *J. pr. Ch.*, 44, 544 (1891); *B.*, 22, 2161 (1889); *B.*, 23, 3036 (1890), i Curtius i Kastner: *J. pr. Ch.*, 83, 215 (1911).

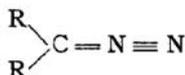
(2) *J. pr. Ch.*, 44, 200 (1891).

Treballs posteriors a les notables investigacions de Curtius, però, han vingut a demostrar que els Tetrazens de Curtius són simples cossos diazoics. Forster i Zimmerli (1) pogueren transformar les dues Hidrazones estereoisòmeres de la Camfoquinona en Diazocàmfora. Staudinger i Kupfer (2) demostraren que el Diazofluorèn i el Dimetoxidifenildiazometan són productes monomoleculars, ço és, compostos diazoics, cosa que ha estat posteriorment demostrada pel Difenildiazometan (3) i pel Fenildiazometan (4). Per tant, s'ha demostrat que l'oxidació de les Hidrazones — sien aquestes producte de l'acció de la Hidracina damunt els Aldehids o damunt les quetones — produeixen sempre derivats del Diazometan.

Aquesta facilitat d'oxidació que presenten les Hidrazones eren un obstacle per admetre la fórmula que proposà Curtius pels compostos diazoics alifàtics:



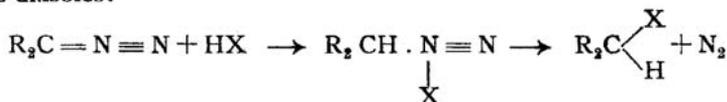
per la qual cosa Angeli (5) i Thiele (6) proposaren una fórmula oberta amb el sistema:



que indubtablement presenta certs aventatges per a explicar la química dels cossos de què tractem (7).

A favor de la fórmula de Thiele parlen:

I. L'acció dels Halogens, dels àcids, de l'aigua, etc., sobre els compostos diazoics:



II. La formació de Quetacines, l'acció dels magnesiens orgànics.

Així, per exemple, Forster i Cardwell (8), sortint de la Diazodesoxibenzoïna obtingueren la Benzilfenilhidrazona:

(1) *Chem. Soc.*, 97, 2156 (1910).

(2) *B.*, 44, 2197 (1911).

(3) Staudinger, Anthes i Pfenniger: *B.*, 49, 1933 (1916).

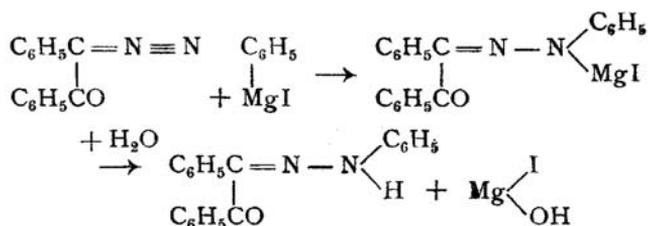
(4) Staudinger i Miescher: *B.*, 49, 1905 (1916).

(5) *Gaz. Ch. I.*, 25, II, 56 (1894).

(6) *B.*, 44, 2522 (1911).

(7) No considerem aquí, per no allargar massa aquest treball, una tercera fórmula proposada pels compostos diazoics. Ens referim als dits Diazoanhídrids de Wolf (*A.*, 325, 129 (1902); 333, I (1904). Després dels treballs d'Staudinger i Maechling, la fórmula Furol-diazòlica és insostenible. V. Maechling: *Zur Konstitution der Diazoanhydride*, Diss., Zürich. 1916.

(8) *Chem. Soc.*, 103, 835 (1913).



i Zerner (1) obtingué, per reacció entre l'iodur de metilmagnesi i l'ester de l'àcid diazoacètic, la metilhidrazona de l'ester de l'àcid glioxílic.

III. Les reaccions d'addició amb compostos no saturats, v. gr., addició de derivats etilènics i acetilènics amb formació d'anells pirazòlics i pirazolínic.

En canvi, amb la fórmula de Angeli-Thiele és molt difícil explicar la manera com el grup Carbonil influeix en els compostos diazoics.

Tant la color, com la capacitat de reacció dels compostos diazoics carbonil-substituïts parlen a favor de la fórmula de Curtius (2).

Els grups carbonils actuen en la sèrie diazoica, produint una acció inversa a l'observada en la sèrie quetònica. Tenint en compte que en les Fenilhidrazones, bases de Schiff, etc., la influència del grup Carbonil és la mateixa que en la sèrie quetònica, és molt difícil d'admetre en els derivats del Diazometan una doble unió Carbó-nitrogen, ja que, com diem, són aquests influïts pels grups Carbonils d'una manera totalment inversa. En canvi, amb la fórmula de Curtius s'expliquen aquests fets molt millor. En efecte, en aquesta fórmula existeix un grup azoic, i per altra banda sabem que el grup Carbetoxil solament accentua la color quan va unit directament al nitrogen azoic. (Azometan és incolor, l'ester de l'àcid azodicarbònic és color de taronja, i l'ester de l'àcid azoisobutíric és quasi incolor); en canvi, l'esmentat grup quan va unit en posició  $\beta$  — que és precisament el cas dels compostos diazoics formulats segons Curtius — no accentua la color, cosa que no és d'estranyar, perquè és sabut que, en general, les unions dobles accentuen únicament el caràcter no saturat dels dobles enllaços veïns (3).

Per tant, es comprèn molt bé que aquí no tingui lloc un augment de la facilitat de descomposició ni una accentuació de la color, provocats per la introducció de grups Carbonils.

Si, com diem, el color i la capacitat de reacció dels derivats carbonil-substituïts del Diazometan queden ben explicats admetent la fórmula de Curtius, deuria considerar-se com una prova definitiva, que establís l'exactitud d'aquella fórmula, si fos possible l'obtenció d'un cos Hidracínic per reducció d'un compost diazoic alifàtic (4).

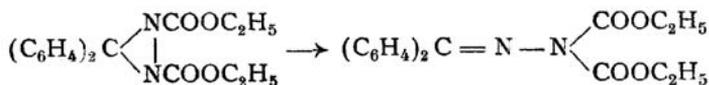
(1) *Monatshefte f. Ch.*, 34, 1612. 1624 (1913).

(2) Staudinger: *B.*, 49, 1894 (1916).

(3) Staudinger i Kohn: *A.*, 384, 56 (1911).

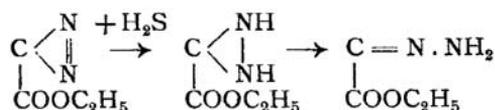
(4) Staudinger: *B.*, 49, 1894 (1916).

Compostos hidracínics, sortint de derivats azoics i diazoics, han estat ja obtinguts. Per exemple, l'ester hidracimetan-tricarbònic (1) i l'ester etílic de l'àcid hidracifluorendicarbònic (2). Aquest darrer — obtingut per reacció entre l'ester de l'àcid azodicarbònic i el Difenilendiazometan — ofereix una transposició molt interessant, a causa de la qual es converteix en l'ester de l'àcid fluorenonhidrazondicarbònic:



Tots els assaigs realitzats per a substituir els grups Carboetílics per Hidrogen, ço és, per obtenir els compostos hidracínics senzills, fins ara han fracassat.

Siegrwart (3), per l'acció de l'àcid sulfhídric sobre l'ester etílic de l'àcid diazoacètic, ha obtingut dos compostos isòmers:



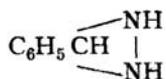
És, per tant, versemblant suposar que la proximitat del grup Carbonil estabilitza l'anell triangular de l'ester diazoètic de tal manera, que fa possible l'existència d'un Compost Hidracínic intermedi, el qual es converteix lentament en una Hidrazona.

En canvi, la reducció de compostos diazoics alifàtics que no estan substituïts amb grups Carbonils, produeix sempre Hidrazones; per tant, el compost Hidracínic intermediari és tan sumament inestable, que és de suposar que serà impossible l'isolament dels compostos que siguin carbonil-substituïts.

Per altra banda, l'estabilització d'aquests anells per introducció de grups Carbonils, és cosa que no pot sorprendre; recordi's que els esters de l'àcid ciclopropandicarbònic són molt més estables que el Ciclopropan (4).

Nosaltres creiem que la determinació de la constitució de les Hidrazones, les quals, a l'oxidar-se, passen a Compostos diazoics alifàtics, és cosa que pot portar llum al problema de la constitució d'aquests darrers cossos.

Amb aquesta idea, hem començat per estudiar els compostos d'addició de la Hidrazona del Benzoldehid amb el Fenilisocianat, el Senevol fenílic i la Difenilcetena. Si es tractés d'un derivat hidracínic



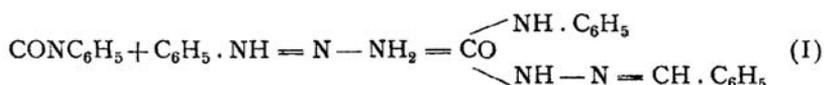
- (1) Müller: *B.*, 47, 3001 (1914).
- (2) Staudinger i Gaule: *B.*, 49, 1961 (1916).
- (3) *Disertació doctoral*, Zürich, 1917.
- (4) Bitchner: *A.*, 284, 197 i seg. (1895).

l'addició d'aquests cossos, si tenia lloc, hauria produït compostos molt diferents dels obtinguts, mentre que amb la fórmula hidrazònica:

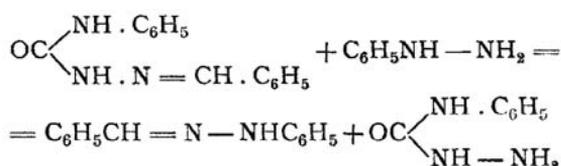


queden molt ben explicades les reaccions observades.

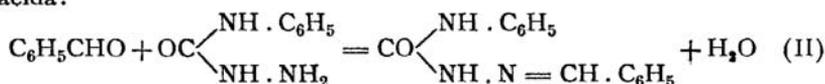
En efecte, la hidrazona del Benzaldehid reacciona amb el Fenilisocianat amb formació del derivat benzàlic de la Fenilsemicarbàcida:



Determinarem la constitució d'aquest cos descomponent-lo en presència de la Fenilsemicarbàcida, resultant d'aquesta descomposició la Fenilhidrazona del Benzaldehid i la Fenilsemicarbàcida:

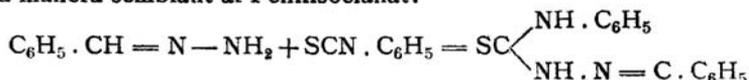


Una prova més que el cos (I) té la constitució apuntada, és que fou possible sintetitzar-lo per condensació del Benzaldehid i la Fenilsemicarbàcida:

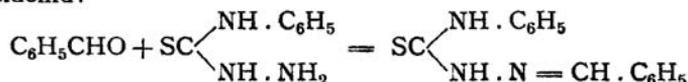


Els cossos obtinguts en les reaccions (I) i (II) són idèntics i tenen les mateixes propietats que el cos obtingut per Curtius i Hofmann (1) per condensació de l'Acetilhidracina de l'àcid fenilcarbamiñic amb el Benzaldehid, en presència de l'àcid sulfúric.

També el Senevol fenílic reacciona amb la hidrazona del Benzaldehid d'una manera semblant al Fenilisocianat:



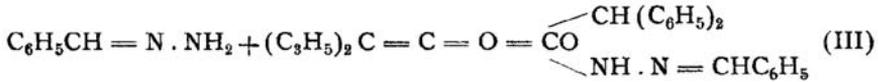
Aquest producte obtingut és idèntic al producte que obtingué Pulvermacher (2) escalfant quantitats equimoleculars de Fenilthiosemicarbàcida i Benzaldehid:



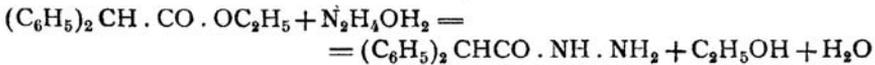
(1) *J. pr. Ch.*, 53, 513 (1896).

(2) *B.*, 27, 613 (1894).

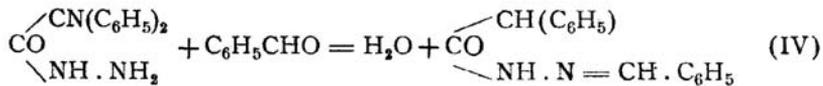
Finalment, la Difenilcetena reacciona també amb la Benzalhidrazona :



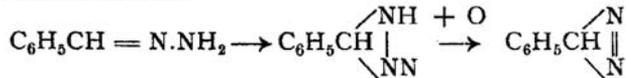
L'anàlisi elemental dóna, pel producte obtingut, la fórmula  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ . Desitjosos de comprovar si efectivament tenia la constitució que hem aparentat, intentarem seguir un camí paral·lel al seguit en els casos anteriors, per la qual cosa ens veurem precisats a sintetitzar la Hidracida de l'àcid difenilacètic, cosa que, després d'algunes proves infructuoses, conseguirem escalfant durant quaranta hores l'ester etílic de l'àcid difenilacètic amb l'Hidrat d'Hidracina :



Mancats de temps, ens fou impossible obtenir pura aquesta hidracida; però com el cos brut reacciona amb el Benzaldehid, ens dóna un cos que té les mateixes constants físiques que l'obtingut a la reacció (III). Per tant, la condensació amb el Benzaldehid deu tenir lloc de la següent manera :



Dels resultats que hem obtingut en les reaccions estudiades no queda dubte respecte a la constitució de la Hidrazona del Benzaldehid. Aquest cos deu tenir una fórmula lineal, i no ha d'ésser considerat, per tant, com un derivat hidracínic. Ara bé, exposàvem al començament d'aquest treball que la capacitat de reacció i que el color dels compostos diazoics alifàtics no s'avenen gaire amb la fórmula proposada per Angeli-Thiele, sinó que fan pensar que és la fórmula cíclica de Curtius la que millor representa la química d'aquests cossos. De la qual cosa resulta que en el cos de la Hidrazona del Benzaldehid aquí estudiat, en oxidar-se aquesta transformant-se en Fenildiazometan, hi deu haver una transposició, passant, abans de oxidar-se la Hidrazona estable, a formar un compost hidracínic inestable, el qual produeix Fenildiazometan :



Aquesta hipòtesi, impossible per ara de provar per no haver pogut isolar el compost intermediari, en el cas present, és molt raonable si recordem el que havem exposat anteriorment referent a la inestabilitat dels productes hidracínics que no tenen grups Carbonils. En canvi, dèiem abans, recordant l'estudi fet per Siegwart dels productes que resulten de l'acció de l'àcid sulfhídric sobre l'ester etílic de àcid diazoacètic, que fou possible isolar dos isòmers, ço que feia pensar que la introducció de grups

Carbonils, estabilitzava la molècula hidracínica; i darrerament, donant més força a la hipòtesi exposada, el meu company Hammet, ha trobat en experiències encara inèdites, que els dos cossos obtinguts per Siegwart reaccionen amb el Fenilisocianat produint dos cossos diversos, com era de esperar. És, per tant, molt versemblant la hipòtesi que exposem referent a l'oxidació de les hidrazones, i creiem que l'estudi d'aquestes reaccions ha de portar molta llum al mecanisme de la formació i a la determinació de l'estructura dels compostos diazoics alifàtics.

Fóra molt interessant, seguint el camí en aquest treball traçat, determinar la constitució de les Hidrazones derivades de les cetones, ja que podien servir, sigui per confirmar les idees de Curtius, o bé per comprovar una vegada més els treballs posteriors de molts investigadors que modificaren essencialment aquelles idees (1). Nosaltres hem començat per voler fixar la constitució de la Hidrazona de la Fluorenona, per la qual cosa l'hem deixat reaccionar amb el Fenilisocianat, el Senevol fenílic i la Difenilcetena. Els productes obtinguts amb els dos primers cossos són molt semblants amb els productes obtinguts amb la Fluorenona i la Fenilsemicarbàcida i Feniltiosemicarbàcida, respectivament. Manca de temps ens ha impedit tenir els cossos amb la deguda puresa, per a poder fer afirmacions categòriques. Finalment, faré menció en aquest treball, d'un nou cos obtingut per reacció entre la Hidrazona de la Benzofenona i la Difenilcetena.

#### PART EXPERIMENTAL

*Obtenció de la Hidrazona del Benzaldehid.*— Fou obtinguda pel mètode de Curtius i Pflug (2) quelcom modificat. Primer s'obtingué Hidracina pura, seguint les indicacions de Raschig (3).

Vint grams d'Hidrat d'Hidracina foren destil·lats damunt de uns trossos de potassa càustica, recollint la porció que passà a 113°-114°. A fi de evitar la destrucció dels taps, foren aquests recoberts de paper d'estany.

Damunt 10 grams de Hidracina així obtinguda, es deixaren caure 19 grams de Benzaldehid, a poc a poc, remenant amb freqüència. El líquid s'escalfa arribant a bullir. Acabada l'addició de Benzaldehid, s'escalfà una hora al bany de maria; es tractà, un cop refredat, per èter i la dissolució etèrea s'assecà dotze hores amb potassa càustica. Es filtrà, s'evaporà l'èter i es destil·là el residu a pressió reduïda. La Hidrazona destil·là a 136° a 12 mil·límetres de pressió. Com en les diverses vegades que hem obtingut la Hidrazona del Benzaldehid, hi hagué formació de Benzaldacina, la transformàrem en Hidrazona, seguint el mètode de Curtius i Franzen (4). Sobre 15 grams

(1) H. Wieland: *Die Hydrazine*. Stuttgart, 1913, pàg. 88 i seg.

(2) *Jour. f. pr. Ch.* 44, 355 (1891).

(3) *B.*, 43, 1927 (1910).

(4) *B.*, 35, 3236 (1902).

d'Hidracina bullint, es deixen tombar, en petites porcions, 25 grams de Benzalacina, la qual es fon i es dissol de seguida en la Hidracina. Es deixà refredar, s'extregué amb èter assecat amb sodi, es filtrà, evaporà l'èter, i es destil·là, com en el cas anterior. El rendiment fou quantitatiu.

*Fenilisocianat i Benzalhidracina.* — Dos grams de la Hidrazona foren dissolts en èter assecat amb sodi; s'afegiren 2 grams de Fenilisocianat. Es formaren instantàniament uns cristalls blancs, els quals foren filtrats. P. F. = 176°. Són solubles dins l'Alcohol, l'Èter, Benzèn, Cloroform i Àcid acètic glacial.

Un gram de producte obtingut es dissolgué dins Alcohol, s'afegí un gram de Fenilhidracina i es bullí la dissolució, durant cinc hores, dins un matràs amb refrigerant de reflux. Per refredament es dipositen uns cristalls blancs, els quals foren filtrats i rentats amb poc Alcohol. Els cristalls obtinguts fonen a 150°, el mateix que la Fenilhidrazona del Benzaldehid obtinguda pel mètode corrent. També fon a 154° la mescla dels cristalls i de la Fenilhidrazona del Benzaldehid; per tant, no queda dubte que els cristalls obtinguts estan formats per aquesta Fenilhidrazona.

El filtrat fou evaporat a sequedat, el residu es cristal·litzà d'aigua calenta. Cristalls blancs. P. F. = 122°. Per veure si efectivament es tractava de la Fenilsemicarbàcida, obtinguérem aquest cos per reacció entre la Monofenilúrea i l'Hidrat d'hidracina (1) i, en efecte, la mescla de la Fenilsemicarbàcida amb els cristalls obtinguts per nosaltres fou també a 122°.

Per tant, el cos obtingut per reacció entre el Fenilisocianat i l'Hidrazona del Benzaldehid és la Benzol. 4. Fenilsemicarbazona, ço que queda completament confirmat per la següent síntesi:

*Fenilsemicarbàcida i Benzaldehid (2).* — Un gram de Fenilsemicarbàcida i un gram de Benzaldehid, dissolts dins un poc d'Alcohol, s'escalfaren cinc minuts al bany de maria. Al poc temps es dipositen uns cristalls blancs. P. F. = 174°-175°. La mescla d'aquest cos amb l'obtingut per reacció entre la Benzalhidracina i el Fenilisocianat fou a 175°; es tracta, per tant, del mateix cos.

*Senevol fenílic i Benzalhidracina.* — Un gram de la Hidrazona fou dissolt dins èter assecat amb sodi, i s'afegí 1 gram de Senevol fenílic. Es formen uns cristalls d'un color groc blanquinós, poc solubles dins l'Alcohol, Èter, Èter de petroli, Benzèn i Ligroïna; solubles dins Cloroform, Acetona i Àcid acètic glacial. P. F. = 189°.

Per veure si efectivament era, com de les propietats del cos sembla deduir-se, la Benzol. 4. fenilthiosemicarbazona, efectuàrem la síntesi següent:

*Feniltiosemicarbàcida i Benzaldehid.* — La Feniltiosemicarbàcida s'obtingué, seguint les indicacions de Pulvermacher (3), deixant caure una dissolució alcohòlica de Senevol fenílic sobre una dissolució alcohò-

(1) Burkhard: *J. pr. Ch.*, 58, 220 (1898).

(2) Compareu, Curtius i Hoffmann: *J. pr. Ch.*, 53, 513 (1896).

(3) *B.*, 27, 613 (1894).

lica, refredada, de Hidrat d'Hidracina; el producte obtingut fou recristal·litzat d'Alcohol. P. F. = 140.

Dos grams de Fenilthiosemicarbàcida i 1'5 grams de Benzaldehyd es dissolgueren dins Alcohol escalfat al bany de maria. Al refredar la dissolució, es diposita una massa groguenca, que es recristal·litza de Benzèn + Alcohol. El cos presenta una solubilitat igual a la del cos descrit per Pulvermacher (1. c.); però el seu P. F. = 189° és quelcom més baix (segons Pulvermacher, 191°) (1).

La mescla d'aquest cos amb el producte obtingut per reacció entre el Senovol fenílic i la Hidrazona del Benzaldehyd fou a 189°. Es tracta, per tant, de cossos idèntics.

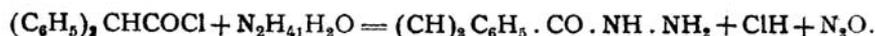
*Difenilcetena (2) i Benzalhidracina.* — Dos grams de la Hidrazona es dissolgueren dins 20 centímetres cúbics d'Èter assecat amb sodi, i s'hi afegiren 3 grams de Difenilcetena. Prèviament, mitjançant un corrent de Anhídrid carbònic perfectament sec, s'havia expulsat l'aire del matràs que contenia els cossos reaccionants. Al poc temps de començada la reacció, es van formant uns cristalls que augmenten paulatinament; a les dues hores la reacció ha acabat. Es filtrà i es cristal·litza el producte d'Àcid acètic glacial. P. F. = 196°. Cristalls blancs insolubles dins l'Alcohol, Èter, Èter de petroli i Benzèn; un poc solubles dins Ligoïna i Àcid acètic glacial.

Es va fer l'anàlisi elemental, trobant els resultats següents:

- I. — 0'2040 grams de substància produïren 0'5982 grams de CO<sub>2</sub> i 0'1080 grams de H<sub>2</sub>O.  
 II. — 0'1856 grams de substància produïren 0'5470 grams de CO<sub>2</sub> i 0'0948 grams de H<sub>2</sub>O.  
 III. — 0'2338 grams de substància produïren 18'3 cm<sup>3</sup> de N<sub>2</sub> (14° i 717 mm.).  
 VI. — 0'1930 grams de substància produïren 15'3 cm<sup>3</sup> de N<sub>2</sub> (15° i 717 mm.).

| CALCULAT PER C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>2</sub> | TROBAT  |          |           |          |
|--|---------|----------|-----------|----------|
|  | Comb. I | Comb. II | Comb. III | Comb. IV |
| C = 80'25 per 100. . . .                                     | 79'98   | 80'38    | —         | —        |
| H = 5'73 per 100. . . .                                      | 5'92    | 5'72     | —         | —        |
| N = 8'92 per 100. . . .                                      | —       | —        | 8'78      | 8'86     |

*Hidràcida de l'àcid acètic Difenilacètic.* — Primerament intentàrem obtenir-la per reacció entre el clorur de Difenilacetil i la Hidracina:



(1) Respecte al P. F. d'aquest cos, compareu *B.*, 35, 3236 (1902).

(2) Per la obtenció i propietats de la Difenilcetena, vegeu la segona part d'aquest treball.

El clorur de Difenilacetil fou obtingut pel mètode de Staudinger (1), àcid Difenilacètic amb clorur de Tionil al bany de maria, 10 grams de clorur de Difenilacetil i 4 grams d'Hidrat d'Hidracina foren bullits dotze hores dins un matràs amb refrigerant de reflux. Al cap d'aquest temps, els cossos no havien reaccionat. En vista d'això férem l'assaig següent:

2'5 grams d'ester etílic de l'àcid difenilacètic i 0'5 gram d'Hidrat de Hidracina s'escalfaren quaranta hores al bany de maria. Es començaren a dipositar uns cristalls blancs per les parets del matràs. Es deixà refredar, cristal·litzant el contingut del matràs. El cos fou recristal·litzat repetides vegades d'Alcohol, però no fou possible obtenir-lo pur. Estant a punt de tancar-se el laboratori, vaig emprar el producte brut per a fer l'assaig següent:

Un gram del producte impur fou dissolt dins Alcohol, s'hi afegiren 0'5 gram de Benzaldehid. S'escalfà deu minuts, dipositant-se per refredament uns cristalls blancs. P. F. = 190° (inexacte). La mescla amb el cos obtingut per reacció entre la Difenilcetena i la Hidrazona del Benzaldehid té per punt de fusió 192°; és, per tant, probable que es tracti d'un mateix cos, i que el producte tingui la constitució que li hem atribuïda.

*Hidrazona de la Fluorenona i Fenilisocianat.*— Dos grams de la Hidrazona i 1'5 grams de Fenilisocianat, dissolts dins 30 centímetres cúbics de Benzèn, s'escalfaren dins un matràs amb refrigerant de reflux, quatre hores, al bany de maria. Es precipità una massa groga, la qual fou filtrada. P.F. = 220°. El cos és poc soluble dins l'Alcohol metílic i Etílic, Èter, Èter de petroli, Benzèn i Lignoïna. Una mica soluble dins l'àcid acètic glacial.

*Fluorenona i Fenilsemicarbàcida.*— 1'8 grams de Fluorenona i 1'5 grams de Fenilsemicarbàcida, foren dissolts dins 10 centímetres cúbics d'esperit, i escalfats catorze hores al bany de maria. Es precipità un cos groc. Es filtrà. P. F. = 221°-222°. El cos és insoluble dins quasi tots els dissolvents orgànics. Si bé el punt de fusió d'aquest cos està a prop del cos anterior, com la manca de temps no ens ha permès fer l'anàlisi, no podem encara identificar-lo amb l'anterior.

*Hidrazona de la Fluorenona i Senevol fenílic.*— Dos grams de l'Hidrazona i 1'5 grams del Senevol foren mesclats íntimament i se fongueren, escalfant la mescla a 150°, fins que el contingut del matràs se solidificà per complet. Se formà una massa vermella, amorfa, insoluble, dins quasi tots els dissolvents orgànics. P.F. = 224°.

*Fluorenoma i Feniltiosemicarbàcida.*— 1'5 grams de cadascun dels productes dissolts dins Alcohol, s'escalfaren catorze hores al bany de maria. La massa roja que es formà fou rentada amb Benzèn; és insoluble en quasi tots els dissolvents. P.F. = 216°.

*Hidrazona de la Fluorenona i Difenilcetena.*— Dos grams de la Hidrazona foren dissolts dins Benzèn, perfectament sec; s'expulsà per complet

(1) *B.*, 44., 1520, nota (1911).

l'aire del matràs mitjançant un corrent d'anhídrid carbònic, i prenent tota classe de precaucions per a evitar tot contacte amb l'aire o la humitat, s'hi afegiren 2 grams de Difenilcetena. Es deixà reposar la dissolució durant un dia anant-se precipitant, a poc a poquet, uns cristalls de color groc clar. P.F. = 203°.

*Hidrazona de la Benzoferonia i Difenilcetena.*—2'3 grams de la Hidrazona, dissolts en Benzèn perfectament sec, foren tractades en atmosfera d'Anhídrid carbònic per 2'3 grams de Difenilcetena. Se formaren uns cristalls blancs que foren recristal·litzats d'Alcohol. P.F. = 151°-152°.

L'anàlisi elemental donà els resultats següents:

- I. — 0'1586 grams de substància donaren 0'4822 grams de CO<sub>2</sub> i 0'0836 grams de H<sub>2</sub>O.  
 II. — 0'1748 grams de substància donaren 0'5312 grams de CO<sub>2</sub> i 0'0912 grams de H<sub>2</sub>O.  
 III. — 0'1808 grams de substància donaren 12 centímetres cúbics de N<sub>2</sub> (17'5° i 708 mil·límetres).

| CALCULAT PER C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> ON <sub>2</sub> | TROBAT  |          |           |
|--|---------|----------|-----------|
|  | Comb. I | Comb. II | Comb. III |
| C = 83'08 per 100 . . . . .                                  | 82'92   | 82'88    | —         |
| H = 5'64 per 100 . . . . .                                   | 5'89    | 5'83     | —         |
| N = 7'18 per 100 . . . . .                                   | —       | —        | 7'33      |

El nou compost, descrit ara per primera vegada, és soluble dins Cloroform, Acetona i Àcid acètic glacial; poc soluble dins l'Èter, Èter de petroli, Sulfur de Carboni i Alcohol.

## II

### REACCIONS ENTRE ELS COMPOSTOS DIAZOICS ALIFÀTICS I LA DIFENILCETENA

L'any de 1905 descobrí Staudinger (1) la Difenilcetena, primer representant d'una nova sèrie interessantíssima de cossos que responen a la fórmula general R<sub>2</sub>C = C = O. Aquests cossos estan caracteritzats per tenir una extraordinària capacitat de reacció i presentar una gran varietat en les seves reaccions. Malgrat de les dificultats que té la seva obtenció, i de la

(1) *B.*, 38, 1735 (1905).

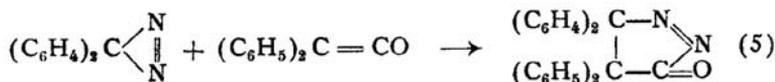
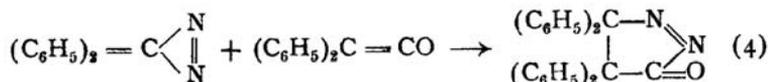
llur inestabilitat, han estat descrits ja bastants cossos d'aquest tipus (1). Les Cetenes són autooxidables; moltes d'elles es polimeritzen ja a la temperatura ordinària, i és una propietat seva molt característica la facilitat amb què es transformen en àcids i derivats àcids, per la qual causa alguns autors, per exemple, Berntshen (2), els consideren com Anhídrids monomoleculars dels àcids. Molt interessant ha estat, sobretot, l'estudi de les reaccions d'addició de les Cetenes amb cossos no saturats. D'algunes d'aquestes reaccions tractarem aquí.

Fins ara, les reaccions entre la Difenilcetena amb derivats que tenien en la seva molècula un doble enllaç, N = N, havien produït cossos amb anells nitrogenats. Així, verbigràcia, per l'acció de la Difenilcetena sobre l'Azobenzèn, es formava a 100° el producte següent:



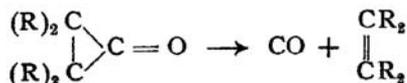
De la mateixa manera reaccionen l'Azoanisol i el p. Dimetilamidoazobenzol (3).

De una manera semblant es condensen amb la Difenilcetena el Difenil-diazometan i el Difenilendiazometan:



Nosaltres hem obtingut aquests diversos cossos amb la intenció de fixar la seva constitució, encara incerta, i de deduir d'ella la manera com la reacció ha tingut lloc.

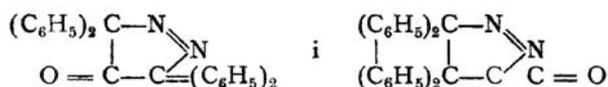
Si els cossos tiguessin efectivament la fórmula apuntada, deurien pendre fàcilment son nitrogen formant-se un derivat ceto-tri-metilènic, representant d'una sèrie de cossos encara inconneguda, dels quals fóra d'esperar, a causa de la seva gran tensió, que es descompondrien en òxid de carbó i un derivat etilènic:



- (1) H. Staudinger: *Die Ketene*, Stuttgart, 1912, pàg. 4.
- (2) K. Lehrb. d.: *Organischen Chemie.*, Braunschweig, 1914, pàg. 211.
- (3) Staudinger i Ziwan: *Die Ketene*, pàg. 91.
- (4) Pfenninger: *Diphenyldiazometan. Diss.*, Zürich, 1915, pàg. 30.
- (5) Gaule: *Beiträge zur Kenntnis aliphatischer Diazoverbindungen. Diss.*, Zürich, 1916, pàgina 33.

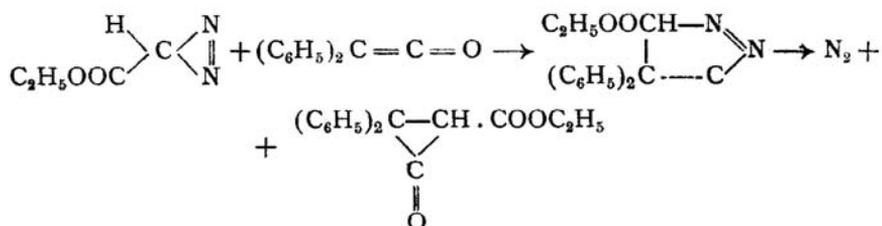
Amb tot, com pot veure's a la part pràctica d'aquest treball, aquests cossos no desprenen quantitativament per la calor son nitrogen, i tampoc he pogut comprovar desprendiment d'òxid de carbó, i com el cos pel calor es resinifica totalment, resulta impossible estudiar els productes que han resultat.

Aquests resultats, del tot inesperats, podrien fer pensar que els cossos de què tractem no tenen la constitució que hem representat, sinó un altra isòmera de l'anterior. Staudinger i Pfenninger i Staudinger i Gaule han assenyalat les següents com a probables:



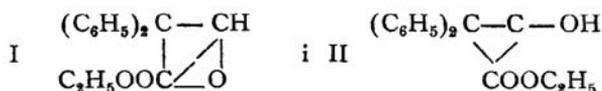
Amb tot, aquesta darrera constitució tampoc deu ésser la veritable tenint en compte la presència d'un grup Azoic dins la molècula, cosa que on s'avé molt amb la grossa estabilitat que presenten els cossos.

Resulta molt curiós comparar la manera de reaccionar el Difenildiazometan i el Difenilendiazometan amb la Difenilcetena i la manera com aquesta darrera reacciona amb l'ester etílic de l'àcid Diazoacètic, segons experiències inèdites d'En Reber (1). D'elles resulta que la dissolució etèrica de color de taronja de l'ester de l'àcid Diazoacètic i Difenilcetena ja a  $-5^\circ$  perd la color i a  $-1^\circ$  comença a despendre nitrogen, desprendiment que es fa més viu a mesura que la temperatura augmenta, arribant a ésser tumultuós a  $15^\circ$ . Si el líquid es manté refredat a un parell de graus sota zero, el desprendiment gaseós té lloc regularment, i a les sis hores ha acabat del tot; el líquid és dèbilment groc i s'han format uns cristalls blancs. Podria deduir-se d'aquestes observacions, que primer es forma un derivat pirazolínic, anàleg al suposat en el cas del Difenildiazometan i Difenilendiazometan, el qual, per pèrdua de nitrogen, es transforma en un derivat ciclopropànic:



Els fets, però, no confirmen aquesta hipòtesi. Els cristalls rormats estan constituïts per dos isòmers de la fórmula  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , que tenen cadascun les fórmules següents:

(1) *Diplomarbeit*. Dec a l'amabilitat del professor Staudinger el poder publicar aquestes dades.



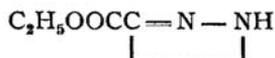
S'han format, per tant, dos cossos, dels quals l'un té un grup hidropílic enòlic i l'altre és un cos de reacció neutra. Però no es pot pensar en l'existència d'un sistema ceto-enòlic, perquè no és estada possible la transformació d'un cos en l'altre. El cos II té una gran importància, perquè, a part de la seva estabilitat, deguda probablement a una neutralització de les seves valències parcials, té gran interès per l'analogia de la seva estructura amb la dels compostos diazoics alifàtics, si els considerem, com Curtius, derivats de l'Azometilèn:



Fóra interessant enfondir dins l'estudi d'aquesta analogia. La diferència, interessantíssima, que ara s'és revelada en la diversa manera de reaccionar els derivats diazoics totalment substituïts que encara tenen un hidrogen substituïble, potser siga un camí per resoldre el darrer argument que Thiele posava contra la fórmula de Curtius, ço és: a l'ester

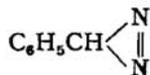


l'àtom d'hidrogen està en posició  $\beta$  respecte a l'unió doble; per tant, ha d'ésser molt movable i emigra fàcilment al nitrogen. Deuria existir un isòmer:



el qual, fins ara, no és conegut (1).

Però potser convindria tenir en compte la possibilitat de la seva existència per a cercar l'explicació dels fets observats per Reber. Quant i més, que nosaltres hem observat quelcom de semblant al deixar reaccionar el Fenilisocianat amb el Fenildiazometan. Aquest compost diazoic:



té, com l'ester Diazoacètic, un H, que deu ésser també movable, i el Fenilisocianat té, com la Difenilcetena, *unions dobles bessones* (2):



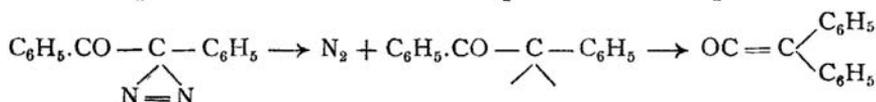
(1) Compareu Curtius: *B.*, 41, 3140 (1908).

(2) Segons el proposat per Thiele, *Zwillingsdoppelbindung*, *A.*, 307, 88 (1899), Brüll proposa dir: *Kumulierte Doppelbindung*, *B.*, 40, 1157 (1907).

és, per tant, probable que el desprendiment de nitrogen que hem observat que té lloc enèrgicament, tingui la mateixa causa que a la reacció de Reber. És de notar que el Difenildiazometan no reacciona amb el Fenilisocianat (1).

PART EXPERIMENTAL

*Obtenció de la Difenilcetena (2).* — La Diazodesoxibenzoïna, segons observà Schroeter (3), es descomposa per la calor amb desprendiment de nitrogen i formació de Difenilcetena, cos que s'haurà format, segons la molt plausible suposició de Staudinger, per estabilització intramolecular—gràcies a una transposició— del derivat metilènic que es deu formar primer:



Seguint el mètode que es dedueix d'aquestes observacions hem preparat la Difenilcetena.

Hem sortit del Benzaldehyd, al qual hem transformat en Benzoïna i després en Bencil pel mètode corrent (4).

*Hidrazona del Bencil (5).* — Fou obtinguda segons Curtius (5).

*Diazodesoxibenzoïna (6).* — Cent grams d'Hidrazona del Bencil van ésser íntimament mesclades amb 105 grams d'òxid groc de mercuri, preparat de fresc. Es col·locà la barreja dins un vas posat dins un segon vas més gros disposat per escalfar o refredar segons fos necessari. Es afegeixen 400 grams de Benzè i es turbina la suspensió tot el temps que sigui necessari fins que tot l'òxid quedi reduït; generalment, hi ha necessitat de turbinar unes dues hores. Es coneix que la reacció ha acabat, perquè en aturar la turbina el mercuri separat es deposita ràpidament al fons del vas i el líquid té un color vermell fosc. Per obtenir la Difenilcetena no hi ha necessitat de isolar la Diazodesoxibenzoïna, sinó simplement filtrar ràpidament la dissolució i assecar-la una hora amb clorur càlcic. En aquesta reacció s'ha de procurar tenir la temperatura de 25°. Son bon èxit està molt relacionat amb la qualitat de l'òxid de mercuri. Si l'oxidació va massa a poc a poc es poden afegir unes gotes d'Hidrat d'Hidracina que l'acceleran catalíticament.

*Difenilcetena.* — La dissolució benzènica de la Diazodesoxibenzoïna després de seca, se filtrà dins un matràs dels quals s'empleen per bromar, de qual s'uní una tubuladura amb un refrigerant de reflux i per l'altre s'hi

- (1) Pfenninger: *Des. cit.*, pàg. 33.
- (2) Staudinger: *Die Ketene*, pàg. 29 i 144. *B.* 44, 1619 (1911).
- (3) *B.*, 42, 2345 (1909).
- (4) Gattermann: *Praxis des org. Ch.*, Leipzig, 1912, pàg. 285 i 287.
- (5) Curtius: *Jour. pr. Ch.* 44, 152 (1891).
- (6) Curtius: *B.*, 22, 2161 (1889). Curtius i Thun: *Jour. pr. Ch.*, 44, 182 (1891).

fa pasar un corrent d'anhidrid carbònic perfectament sec. Quan ja no quedà gens d'aire, es fa bullir la dissolució escalfant-la al bany de maria. Hi hagué enèrgic desprendiment de nitrogen i formació de Difenilcetena. A la mitja hora la reacció està acabada.

Aleshores es destil·là el Benzèn prenent totes les precaucions necessàries perquè, com ja hem dit, la Difenilcetena és molt sensible a l'aire i a l'aigua. La qual cosa fou verificada de la manera següent: es substituï el refrigerant per un tub doblement corbat, un extrem del tub es submergí dins la dissolució fins arribar a tocar el fons del matràs, i l'altre extrem uneix al coll d'un matràs de Claisen, on es té de destil·lar. El tub va proveït d'una aixeta per poder graduar el pas de la dissolució d'un matràs a l'altre, pas que té lloc gràcies a la pressió produïda dins el matràs de bromar per un corrent d'anhidrid carbònic. Naturalment, abans de destil·lar, s'ha expulsat per complet tot l'aire del matràs de Claisen, fent passar un corrent de anhidrid carbònic per la tubuladura destinada a rebre el termòmetre. El matràs està dins un bany d'oli escalfat a 110°-120°. Es pot graduar l'entrada de la dissolució de Difenilcetena de manera que entri la mateixa quantitat que destil·la.

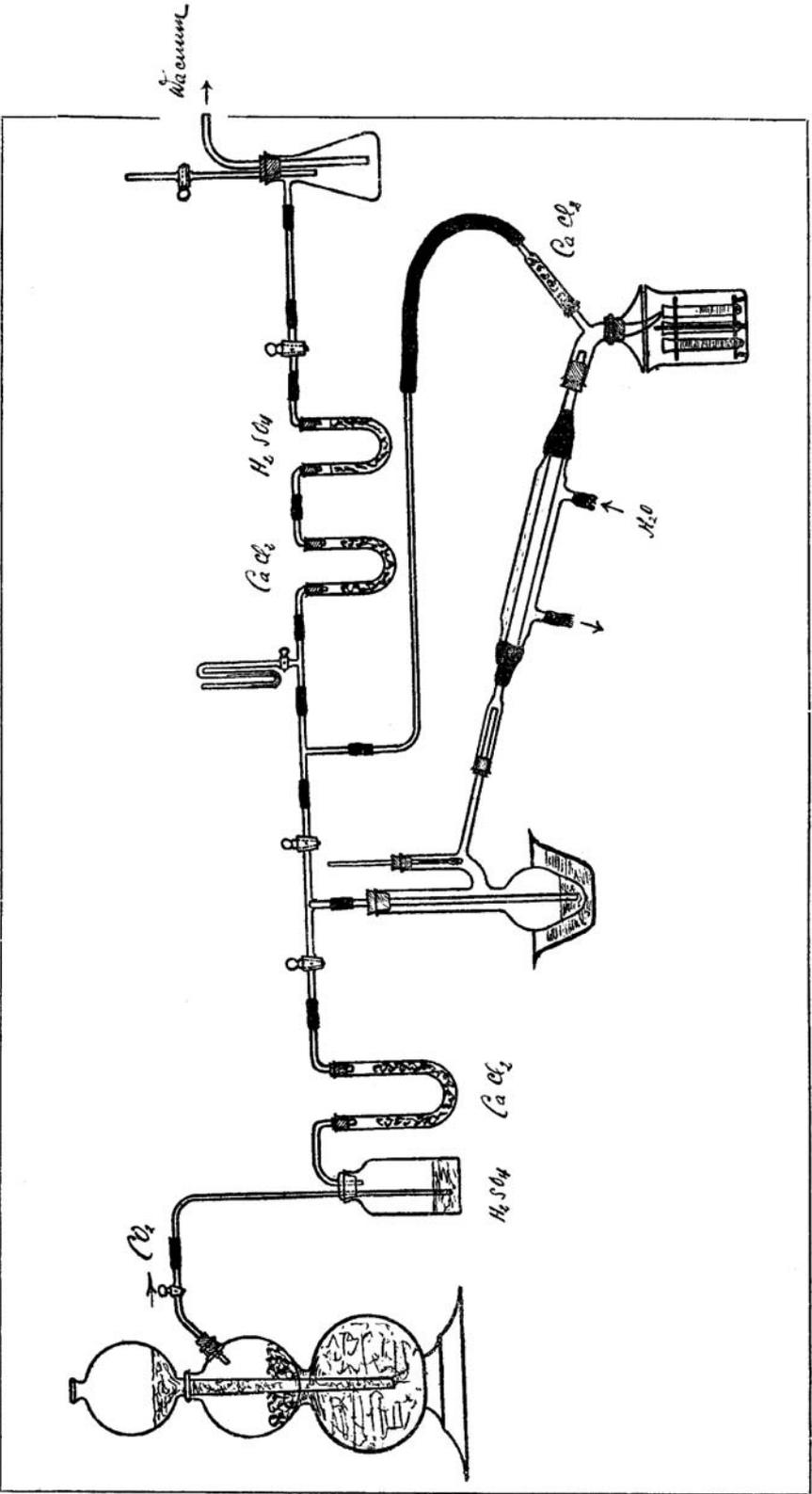
Quant tot el Benzèn ha destil·lat, es substitueix el tub corbat per un decapil·lar molt fi, enllaçat a un aparell productor d'anhidrid carbònic, i es baratà el recipient on es recollí el Benzèn per la disposició ideada per Steinkopf per les destil·lacions fraccionades. L'aire ha estat expulsat de tot el dispositiu; abans de començar a destil·lar la Difenilcetena hi ha absoluta necessitat que no resti gens de Benzèn, perquè els vapors d'aquest cos impedirien tenir una pressió adequada per a destil·lar la Difenilcetena. En la figura que acompanya, que dec a mon bon amic J. Vendrell, pot veure's la disposició usada per la destil·lació.

Finalment, es destil·là la Difenilcetena que passà a 154° i 16 mil·límetres. El producte es recull dins de tubs que havien sigut pesats abans, i en els quals se'ls havia extret a la part superior prèviament a fi de facilitar el tancar-los a la làmpara, cuidant que quedin plens de CO<sub>2</sub> i que no hi entri aire ni humitat. El rendiment, per terme mitja, ha sigut 40 per 100 de la teoria.

*Obtenció del Difenildiazometan.* — Hidrazona de la Benzofenona (1). Cent grams de Benzofenona; 35'2 grams d'Hidrat d'Hidracina i 25 centímetres cúbics d'Alcohol absolut, s'escalfaren dins una Autoclau a 160° durant sis hores. Es deixa refredar i s'asseca la Hidrazona que es presenta cristal·litzada en fulletes, damunt un plat porós. Com el cos es bastant pur, P. F. = 197°-198°, no hi ha necessitat de cristal·litzar-lo.

Quatre grams de l'Hidrazona; 4'5 grams d'òxid groc de mercuri i 20 centímetres cúbics d'èter de petroli, de punt d'ebullició baix (30°-40°), s'agitaren durant sis hores a la màquina. La dissolució pren color vermell fosc separant-se mercuri metàl·lic. Es filtrà i s'evaporà ràpidament l'èter de

(1) Compari's Curtius i Rauterberg: *J. pr. Ch.*, 44, 92-200 (1891).



petroli al buit. Preciosos cristalls vermells. P. F. = 29°-30°. Rendiment 3'3 grams.

*Difenildiazometan i Difenilcetena* (1). — El Difenildiazometan anteriorment obtingut es dissolgué dins 10 centímetres cúbics d'èter absolut i es feu reaccionar en atmosfera de anhídrid carbònic amb 3'3 grams de Difenilcetena. Es deixà reposar durant la nit. S'evaporà l'èter al buit i es filtraren i rentaren els cristalls grocs formats amb una mica d'èter. El producte es recristal·litzà d'èter, P. F. = 133° a 135° es descompon. Rendiment, 6 grams.

Intentàrem reduir aquest cos amb amalgama d'alumini i amb sodi en solució alcohòlica, sempre amb resultat negatiu. S'escalfà una petita porció dins un tub enllaçat amb un azotòmetre. La temperatura augmentà gradualment fins a 250°, però no arribà a haver-hi desprendiment total del nitrogen; el gas, després que arribà a 1'77 per 100 (teoria, 7'22), es féu passar per una bureta amb solució de coure per a retenir l'òxid de carbó, però no se'n hagué format.

*Difenilendiazometan*. — La Fluorenona fou obtinguda per tractament del Fluoren pel Bicromat sódic o àcid acètic glacial, segons el mètode ordinari. La Hidrazona de la Fluorenona s'obtingué escalfant al bany de maria 40 grams de Fluorenona, 16 grams d'Hidrat d'Hidracina i 10 centímetres cúbics d'Alcohol absolut (2). Fulletes d'un groc clar. P. F. = 149°.

El Difenilendiazometan s'obtingué autooxidant la Hidrazona de la Fluorenona (3). Vint grams de la Hidrazona es suspengueren dins 50 centímetres cúbics d'Alcohol absolut, que contenien 0'5 grams de sodi. Es remenaren a la màquina durant vint-i-quatre hores, fent-lo passar al través de l'aire sec. Es formà una pasta de color vermell clar. Es filtrà, es rentà amb molta aigua, s'assecà damunt porcellana porosa i es recristal·litzà de Ligroïna. P. F. = 94°-95°. Rd. 12 grams.

*Difenilendiazometan i Difenilcetena*. — 3'5 grams de Difenilendiazometan dissolts dins Benzèn, foren tractats amb 3'5 grams de Difenilcetena en atmosfera de CO<sub>2</sub>. Es deixà reposar un dia, s'evaporà el Benzèn, quedant una resina fosca, la qual fou coberta d'Èter, i deixada en repòs tres dies, al cap dels quals es tornà cristal·lina. Es recristal·litzà aleshores d'ester acètic. Tauletes grogues. P. F. = 162°. Escalfat el producte, no es desprengué tot el nitrogen (0'2460 grams de substància desprengueren 12 centímetres cúbics [729 mil·límetres i 15°], ço és, 5'54 per 100. Teoria, 725). No es pogué tampoc comprovar la presència d'òxid de carboni.

*Obtenció del Fenildiazometan* (4). — Deu grams d'Hidrazona del Benzaldehyd suspesos dins 50 centímetres cúbics d'Èter de petroli de P. E. = 32°, forent oxidats amb 17 grams d'òxid-groc de mercuri. Quan és la dissolució

(1) Pfeuninger: *Bis. cit.*, pàg. 37.

(2) Wieland i Roseen: *A.*, 381, 231 (1911).

(3) Gaule: *Bis. cit.*, pàg. 27.

(4) Staudinger i Miescher: *B.*, 49, 1905 (1916).

vermella fosca i el mercuri es separà ràpidament anant-se'n al fons de l'ampolla, es decantà la dissolució i s'evaporà el dissolvent al buit el més ràpid que es poguè. L'oxidació s'és feta refredant els cossos a  $-12^{\circ}$ . Una volta evaporat l'Èter, l'oli obscur que quedà es destil·là al buit absolut fent ús d'una bomba de mercuri de Gaede. Passà un líquid vermell entre  $35^{\circ}$ - $42^{\circ}$  a 1'2 mil·límetres de pressió. Al matràs restà una quantitat relativament grossa de Benzalacina.

El rendiment no fou mai superior a 4 grams. Com el cos és molt explosiu, s'han de pendre precaucions per a destil·lar-lo.

*Fenilsocianat i Fenildiazometan.* — 3'5 grams de Fenildiazometan dissolts dins 25 centímetres cúbics d'Èter de petroli, es tractaren amb 3'5 grams de Fenilsocianat dissolt en 10 centímetres cúbics d'Èter de petroli. Les dissolucions estaven refredades a  $-12^{\circ}$ . De seguida començà la reacció desprenent-se gasos. Es formà una massa blanquinosa que fou impossible de cristal·litzar i que no tenia nitrogen. Manca de temps, no ens ha permès continuar l'estudi d'aquesta reacció.

Aquest treball fou realitzat a l'Institut de Química de l'Escola Tècnica Superior Federal de Zuric, sota la direcció del professor H. Staudinger, al qual me plau poder expressar-li, des d'aquí, els meus sentiments de reconeixença per l'interès que hi prengué.

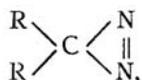
J. SUREDA I BLANES

NOTA. — Les abreviatures emprades a la Bibliografia són les proposades per la Societat Química de Berlín.

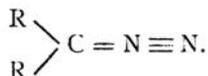


SOBRE LA CONSTITUCIÓN DE LA HIDRAZONA DEL BENZALDEHIDO, por J. Sureda Blanes.

La facilidad con que se oxidan las hidrazonas, dando compuestos diazoicos, fué motivo para que Angeli <sup>1</sup> primero y después Thiele <sup>2</sup> creyeran que la fórmula propuesta por Curtius para los compuestos diazoicos alifáticos,

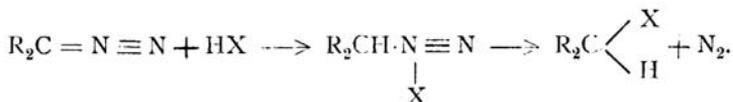


no puede explicar la formación y muchas de las reacciones de estos cuerpos, que concuerdan mejor con la siguiente fórmula lineal:



En favor de este último sistema hablan, v. gr.:

1.º La acción de los halógenos, del agua, de los ácidos, sobre los compuestos diazoicos:

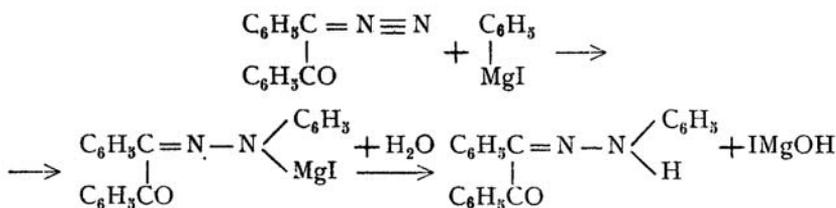


2.º La formación de cetacinas, la acción de los órganos magnesianos, como, por ejemplo, la reacción estudiada por Forster y Cardwell <sup>3</sup>, quienes obtuvieron la bencilfenilhidrazona partiendo de la diazodesoxibenzofina:

<sup>1</sup> *Gaz. Ch.*, I, 24. II, 46 (1894).

<sup>2</sup> *Ber. d. Ch. Ges.*, 44, 2522 (1911).

<sup>3</sup> *Ch. Soc.*, 103, 865 (1913).



3.º Las reacciones de adición de compuestos no saturados, como los que estudiamos en una Nota anterior <sup>1</sup>, o la adición de derivados etilénicos y acetilénicos con formación de anillos pirazólicos y pirazolínicos.

En cambio, resulta muy difícil de explicar el modo como influyen los grupos carbonilos en los compuestos diazoicos, si se admite que tengan estos cuerpos la constitución que les atribuye Angeli. Tanto el color como la capacidad de reacción de los compuestos diazoicos que poseen grupos carbonilos hablan a favor de la fórmula de Curtius <sup>2</sup>. En efecto; los grupos carbonilos influyen en la serie diazoica de un modo inverso a la influencia hasta ahora observada en la serie cetónica, y si se tiene en cuenta que en las fenilhidrazonas, en las hidrazonas, en las bases de Schiff, etc., la influencia del grupo carbonilo es la misma que en las cetonas, resulta algo difícil admitir una unión doble C = N en los derivados del diazometano, que, como decimos, son influidos inversamente por los grupos carbonilos.

Con la fórmula de Curtius, en cambio, pueden explicarse estos hechos: En ella existe un grupo azoico, y sabemos que el carbonilo actúa, acentuando el color, sólo cuando se halla unido directamente al nitrógeno azoico (el azometano es incoloro; el éster etílico del ácido azodicarbónico, anaranjado; el éster etílico del ácido azoisobutírico, casi incoloro), pero no cuando se halla en posición β, como es el caso en los compuestos diazoicos alifáticos formulados según Curtius.

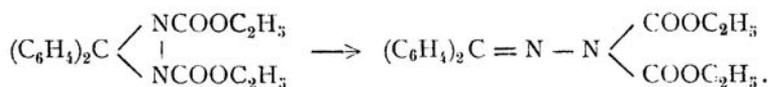
Por lo tanto, se comprende bien que, en este caso, no tenga lugar un aumento de la facilidad de descomposición, ni tampoco

<sup>1</sup> AN. DE LA SOC. ESP. DE FÍS. Y QUÍM., XVI, 611-624 (1918).

<sup>2</sup> Staudinger, *Ber. d. Ch. Ges.*, 49, 1894 (1916).

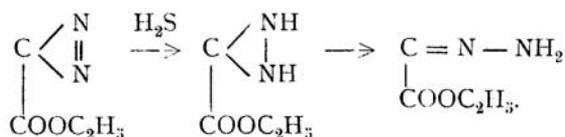
una acentuación de color por la introducción de grupos carbonilos.

Como prueba definitiva, para fijar la validez de la fórmula cíclica, debe considerarse la reducción de los compuestos diazoicos, en el caso que la reducción diera lugar a un compuesto hidracínico <sup>1</sup>. Derivados hidracínicos, a partir de cuerpos azoicos y diazoicos, han sido ya obtenidos; v. gr., el ester etílico del ácido hidracimetantricarbónico <sup>2</sup>, el ester etílico del ácido hidracifluorenodicarbónico <sup>3</sup>. Este último, obtenido por reacción entre el ester etílico del ácido azodicarbónico y el difenilendiazometano, sufre una interesante transposición, convirtiéndose en el ester etílico de ácido fluorenonbenhidracenodicarbónico:



Pero todos los ensayos realizados, hasta hoy, para obtener de estos cuerpos compuestos hidracínicos sencillos, por substitución del carboxietilo por hidrógeno, han fracasado.

Por otra parte, Siegart <sup>4</sup> ha obtenido, por la acción del ácido sulfhídrico sobre el ester etílico del ácido diazoacético, dos cuerpos isómeros:



No es, por lo tanto, inverosímil suponer que la proximidad del grupo carbonilo estabiliza el anillo triangular del ester del ácido diazoacético, de tal modo que posibilita la existencia de un compuesto hidracínico intermedio, el cual lentamente se con-

<sup>1</sup> Staudinger, *Ber. d. Ch. Ges.*, **49**, 1894 (1916).

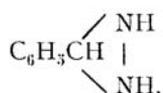
<sup>2</sup> Müller, *Ber. d. Ch. Ges.*, **47**, 3001 (1914).

<sup>3</sup> Staudinger y Gaule, *Ber. d. Ch. Ges.*, **49**, 1961 (1916).

<sup>4</sup> Tesis doctoral, Zurich, 1917.

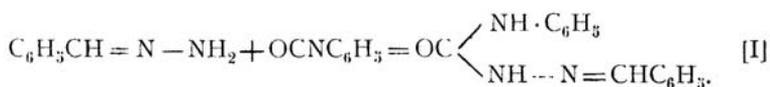
vierte en una hidrazona, suposición que es tanto más fundada cuanto que por reducción de los compuestos diazoicos alifáticos, que carecen de grupos carbonilos, se obtienen siempre hidrazonas. Que el grupo carbonilo estabilice estos anillos no debe sorprender; recuérdese que los esteres del ácido ciclopropandicarbónico son más estables que el ciclopropano <sup>2</sup>.

Deseosos de contribuir al esclarecimiento de esta cuestión, hemos pensado que fuera conveniente comenzar por determinar la constitución de las hidrazonas, cuya oxidación produce los derivados diazoicos. A este fin hemos estudiado los productos de adición de la hidrazona del benzaldehido con el fenilisocianato, con el senevol fenílico y con la difenilcetena. Si la hidrazona en cuestión poseyera la constitución hidracínica:



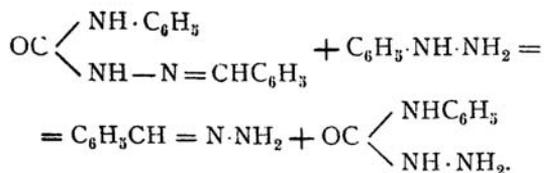
la adición de estos cuerpos, caso de tener lugar, nos hubiera dado cuerpos muy distintos de los que hemos obtenido, cuya formación nos podemos explicar sólo si admitimos una fórmula de constitución lineal.

En efecto, la hidrazona del benzaldehido reacciona con el fenilisocianato con formación del derivado benzálico de la fenilsemicarbacida:

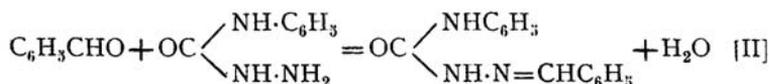


La constitución de este cuerpo ha sido determinada descomponiéndolo en presencia de fenilhidracina, habiéndose obtenido la fenilhidrazona del benzaldehido y la fenilsemicarbacida:

<sup>2</sup> Büchner, *Ann.*, **284**, 197 (1895).

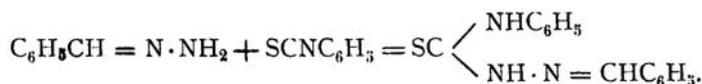


Además, este cuerpo ha sido sintetizado por otro camino, condensando benzaldehido y fenilsemicarbacida:

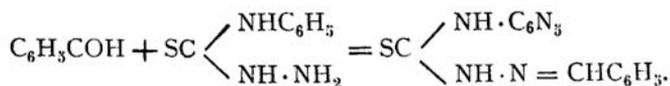


Los cuerpos obtenidos en [I] y [II] son idénticos y presentan las mismas propiedades que el cuerpo obtenido por Curtius y Hoffmann <sup>1</sup> por condensación de la acetilhidracina del ácido fenilcarbámico ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NHCO} \cdot \text{CH}_3$ ) con benzaldehido en presencia de ácido sulfúrico; de modo que no cabe la menor duda acerca de su constitución.

También el senevol fenílico reaccionó de un modo análogo con la hidrazona del benzaldehido:



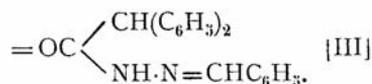
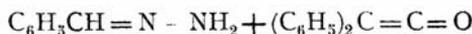
El cuerpo así obtenido es idéntico del que hemos obtenido según el método de Pulvermacher <sup>2</sup> calentando cantidades equimoleculares de thiosemicarbacida fenílica y benzaldehido:



Finalmente, la difenilcetena reacciona con la benzalhidracina del modo siguiente:

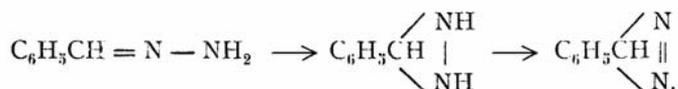
<sup>1</sup> *Jour. prak. Ch.*, **53**, 513 (1896).

<sup>2</sup> *Ber. d. Ch. Gess.*, **27**, 613 (1894).

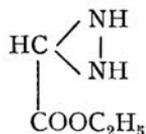


El cuerpo obtenido, que se describe aquí por primera vez, fué analizado y se determinó su constitución de un modo parecido a los casos anteriores, para lo cual tuvimos que sintetizar la hidracida del ácido difenilacético  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CONH}\cdot\text{NH}_2$ , lo cual conseguimos calentando el ester etílico del ácido difenilacético con hidrato de hidracina. El cuerpo obtenido, calentado con benzaldehido, da un cuerpo semejante al obtenido en [III].

De las reacciones estudiadas puede deducirse que la hidrazona del benzaldehido posee una fórmula lineal. Esta hidrazona, al pasar, por oxidación, a fenildiazometano, debe sufrir una transposición tomando, antes de pasar a fenildiazometano, una fórmula cíclica inestable; de modo que la formación del diazometano tendría lugar del modo siguiente:



Esta forma intermedia inestable podría estabilizarse con la introducción de grupos carbonilos, como han venido a demostrar experiencias inéditas de Hammet. Este químico ha encontrado que el ester etílico del ácido hidracinacético



no reacciona con el fenilisocianato.

El estudio de estos cuerpos dará probablemente alguna luz acerca de la constitución de los cuerpos diazoicos alifáticos.

Finalmente, he realizado algunos ensayos para ver si las hidrazonas de las cetonas tienen la misma constitución que las hi-

drazonas de los aldehidos. Para ello, he hecho reaccionar la hidrazona de la fluorenona con el fenilisocianato, el senevol fenílico y la difenilcetena. Los resultados obtenidos pueden verse en la parte experimental.

### Parte experimental.

*Obtención de la hidrazona del benzaldehido:* Fué obtenida por el método de Curtius y Plug <sup>1</sup>, algo modificado. Se obtuvo primero hidracina pura, siguiendo las indicaciones de Raschig <sup>2</sup>, o sea destilando 20 gr. de hidrato de hidracina sobre potasa cáustica. A fin de evitar la destrucción de los tapones fueron éstos recubiertos con papel de estaño. *Punto de Ebullición:* 113°-114°.

Sobre 10 gr. de hidracina así obtenida se dejaron caer, gota a gota, 19 gr. de benzaldehido, agitando frecuentemente. El líquido se calienta hasta llegar a hervir. Añadido todo el benzaldehido se calienta durante una hora al baño de María; se trata, después de frío, por éter; se seca la disolución etérea con potasa cáustica pura durante doce horas; se filtra, se evapora el éter y se destila el residuo a presión reducida. La base destiló a 136° y 12 mm.

Como en esta reacción se forma siempre algo de benzaldacina, la transformamos a ésta en hidrazona del benzaldehido por el método de Curtius y Franzen <sup>3</sup>. Sobre 15 gr. de hidracina hirviente se hicieron caer, por pequeñas porciones, 25 gr. de benzaldacina. Este último cuerpo se disuelve en seguida en la hidracina. Acabada la reacción se dejó enfriar y se extrajo con éter, previamente secado con sodio; se secó la disolución etérea con potasa, se evaporó el éter y se destiló la base como en el caso anterior. El rendimiento es cuantitativo.

*Hidrazona del benzaldehido y fenilisocianato:* 2 gr. de la hidrazona fueron disueltos en éter secado con sodio; se añadieron 2 gramos de fenilisocianato. Se forman instantáneamente unos

<sup>1</sup> *Four. prak. Ch.*, **44**, 355 (1891).

<sup>2</sup> *Ber. d. Ch. Ges.*, **43**, 1927 (1910).

<sup>3</sup> *Ber. d. Ch. Ges.*, **35**, 3236 (1902).

cristales blancos, que funden a  $175^{\circ}$  y son solubles en alcohol, éter, benceno, cloroformo y ácido acético glacial. Un gramo de este producto fué disuelto en alcohol; se añadió un gramo de fenilhidracina y se hirvió la disolución durante cinco horas en un pequeño matraz con refrigerante de reflujo. Por enfriamiento se depositan unos cristales blancos, que funden a  $154^{\circ}$ . Su mezcla con la fenilhidrazona del benzaldehido, obtenida por el método corriente, funde también a  $154^{\circ}$ . El filtrado se evaporó a sequedad y el residuo se cristalizó de agua caliente, obteniendo unos cristales blancos, cuyo punto de fusión era de  $122^{\circ}$ . A la misma temperatura funde la mezcla de estos cristales y de fenilsemicarbacida obtenida por reacción entre la monofenilurea y el hidrato de hidracina, siguiendo las indicaciones de Burkhardt <sup>1</sup>.

*Fenilsemicarbacida y benzaldehido:* Un gramo de fenilsemicarbacida y un gramo de benzaldehido se disuelven en poco alcohol y se calientan durante cinco minutos el baño de María. Por enfriamiento se depositan unos cristales blancos, que funden a  $174^{\circ}$ - $175^{\circ}$ . Su mezcla con el producto obtenido por reacción entre la hidrazona del benzaldehido y el fenilisocianato funde a  $175^{\circ}$ ; no hay duda, por lo tanto, que se trata de un mismo cuerpo.

*Senevol fenílico e hidrazona del benzaldehido:* 1 gr. de hidrazona se disolvió en éter seco y se añadió 1 gr. de senevol fenílico. Se forman cristales blancoamarillentos, que funden a  $189^{\circ}$ , poco solubles en alcohol, éter, éter de petróleo, benceno y ligroína. Solubles en cloroformo, acetona y ácido acético.

*Thiosemicarbacida fenilica y benzaldehido:* La thiosemicarbacida fenilica fué obtenida por el método de Pulvermacher <sup>2</sup>, dejando caer una disolución alcohólica de senevol fenílico sobre hidrato de hidracina enfriado. El producto obtenido se recrystaliza de alcohol. *Punto de fusión:*  $140^{\circ}$ . Dos gramos de thiosemicarbacida fenilica y 1,5 gr. de benzaldehido se disolvieron en alcohol, calentando al baño de María. De la disolución se separa por enfriamiento una masa cristalina, la cual fué recrystalizada en una

---

<sup>1</sup> *Jour. prak. Ch.*, **58**, 220 (1898).

<sup>2</sup> *Ber. d. Ch. Ges.*, **27**, 613 (1894).

mezcla de alcohol y benceno. Este cuerpo presenta las mismas propiedades que el obtenido por Pulvermacher; sin embargo, su punto de fusión es algo inferior:  $189^{\circ}$  en lugar de  $191^{\circ}$  que le atribuye este autor <sup>1</sup>. Este cuerpo es idéntico al obtenido por la acción del senevol fenílico sobre la hidrazona del benzaldehido, puesto que la mezcla de los dos funde igualmente a  $189^{\circ}$ .

*Difenilcetena e hidrazona del benzaldehido:* 2 gr. de la hidrazona fueron disueltos en 20 c. c. de éter secado con sodio. Mediante una corriente de anhídrido carbónico perfectamente seco fué expulsado todo el aire del matraz, y sobre la disolución se vertieron 3 gr. de difenilcetena, obtenida según el método que en otra ocasión hemos descrito <sup>2</sup>. Al cabo de poco tiempo comienzan a depositarse unos cristales, terminando la reacción al cabo de unas dos horas. Se filtra y se recristaliza el cuerpo obtenido en ácido acético glacial. Punto de fusión,  $196^{\circ}$ .

Este cuerpo, descrito aquí por primera vez, forma cristales blancos, insolubles en alcohol, éter, éter de petróleo y benceno, poco solubles en ligroína y ácido acético glacial.

El análisis elemental de este cuerpo dió el siguiente resultado:

*Primer análisis:* 0,2040 gr. de substancia produjeron:

|                       |                |
|-----------------------|----------------|
| CO <sub>2</sub> ..... | 0,5982 gramos. |
| H <sub>2</sub> O..... | 0,1080 —       |

*Segundo análisis:* 0,1856 gr. de substancia produjeron:

|                       |                |
|-----------------------|----------------|
| CO <sub>2</sub> ..... | 0,5470 gramos. |
| H <sub>2</sub> O..... | 0,0948 —       |

*Tercer análisis:* 0,2338 gr. de substancia produjeron 18 c. c. de N medidos a 717 mm. y  $14^{\circ}$ .

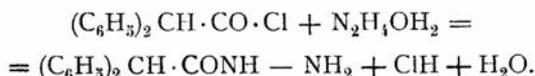
*Cuarto análisis:* 0,1930 gr. de substancia produjeron 15,3 c. c. de N medidos a 117 mm. y  $15^{\circ}$ .

<sup>1</sup> Compárese con *Ber. d. Ch. Ges.*, **35**, 3236 (1902).

<sup>2</sup> AN DE LA SOC. ESP. DE FÍS. Y QUÍM. XVI, 620 (1918).

| Calculado<br>para $C_{21}H_{18}ON_2$ . | HALLADO                     |                             |                             |                             |
|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|  | 1. <sup>a</sup> Combustión. | 2. <sup>a</sup> Combustión. | 3. <sup>a</sup> Combustión. | 4. <sup>a</sup> Combustión. |
| C = 80,25 por 100..                    | 79,98 por 100.              | 80,38 por 100.              | »                           | »                           |
| H = 5,73 — ..                          | 5,92 —                      | 5,72 —                      | »                           | »                           |
| N = 8,92 — ..                          | » —                         | » —                         | 8,78 por 100.               | 8,86 por 100.               |

*Hidrácida del ácido difenilacético y benzaldehído:* La hidrácida del ácido difenilacético quisimos obtenerla primero por reacción entre el cloruro de difenilacetilo y la hidracina, suponiendo que reaccionarían del modo siguiente:



El cloruro de difenilacetilo fué obtenido por el método de Staudinger <sup>1</sup> calentando ácido difenilacético con cloruro de thionilo al baño de María; 10 gr. del cloruro de difenilacetilo así obtenido se hirvieron durante doce horas, en un matraz con refrigerante de reflujo, al baño de María, con 4 gr. de hidracina. Al cabo de este tiempo los cuerpos no habían reaccionado, en vista de lo cual se intentó obtener la hidrácida en cuestión, haciendo reaccionar el ester etílico del ácido difenilacético y la hidracina.

2,5 gr. del ester y 0,5 gr. de hidracina fueron calentados sin solvente, durante cuarenta horas, al baño de María. Al cabo de este tiempo comenzaron a depositarse en las paredes del matraz unos cristales blancos. Se dejó enfriar y se cristalizó el cuerpo, formado de alcohol, repetidas veces, sin conseguir, empero, obtenerle puro. Teniendo que cerrarse el Laboratorio, tuvimos que renunciar a ello, no sin haber hecho antes el siguiente ensayo, que confirma la constitución que hemos atribuído al cuerpo obtenido por reacción entre la difenilcetena y la hidrazona del benzaldehído.

<sup>1</sup> *Ber. d. Ch. Ges.*, **44**, 1620 (1911).

Un gramo de hidracida fué disuelto en alcohol; se añadió 0,5 gr. de benzaldehido; se calienta durante diez minutos, y al cabo de este tiempo se depositan unos cristales blancos, que funden a unos 190°. Su mezcla con el cuerpo obtenido por reacción entre la difenilcetena y la hidrazona del benzaldehido funde á 192 grados.

*Hidrazona de la fluorenona y fenilisocianato:* 2 gr. de hidrazona y 1,5 gr. de isocianato fenílico fueron calentados en un matraz con refrigerante de reflujo durante cuatro horas, al baño de María. Se precipitó una masa amarilla, que funde a 220°, siendo insoluble en alcohol metílico y etílico, en éter, éter de petróleo, benceno y ligroína. Es algo soluble en ácido acético.

*Fluorenona y fenilsemicarbacida:* 1,8 gr. de fluorenona y 1,5 gr. de fenilsemicarbacida, disueltos en 10 c. c. de alcohol, fueron calentados durante catorce horas al baño de María. Se filtra el cuerpo amarillo formado. Punto de fusión, 221°-222°. Es insoluble en casi todos los disolventes orgánicos, a causa de lo cual nos ha sido imposible obtenerlo puro, por lo que no nos atrevemos a identificarle con el cuerpo obtenido por la acción del fenilisocianato sobre la fluorenona.

*Hidrazona de la fluorenona y senevol felínico:* 2 gr. de la hidrazona y 1,5 gr. de senevol se fundieron juntos calentándolos a 150° en un matraz con refrigerante de reflujo, hasta que el contenido del matracito se solidificó por completo. Se formó una masa roja amorfa, que funde a más de 224° y que es insoluble en los disolventes orgánicos.

*Fluorenona y thiosemicarbacida fenilica:* 1,5 gr. de cada uno de estos cuerpos fueron disueltos en 10 c. c. de alcohol y calentados catorce horas al baño de María. Se precipitó una masa roja, que se filtró y lavó con benceno. Punto de fusión, 216°. Como el cuerpo anterior, es insoluble en los disolventes orgánicos.

*Hidrazona de la fluorenona y difenilcetena:* 2 gr. de la hidrazona fueron disueltos en benceno seco. Se expulsó completamente el aire del matraz mediante una corriente de anhídrido carbónico perfectamente seco, y se vertieron, evitando todo contacto con el aire y la humedad, 2 gr. de difenilcetena. Se dejó en reposo veinticuatro horas, y al cabo de este tiempo fueron precipitándose unos cristales de color amarillo claro que funden a 203°.

*Hidrazona de la benzofenona y difenilcetena:* 25 gr. de la hidrazona fueron disueltos en benceno seco, tratados luego en atmósfera de anhídrido carbónico con 2,5 gr. de difenilcetena. Se filtraron los cristales blancos formados y se recristalizaron de alcohol. Punto de fusión, 151°-152°.

El análisis elemental dió los resultados siguientes:

*Primer análisis:* 0,1586 gr. de substancia produjeron:

|                       |                |
|-----------------------|----------------|
| CO <sub>2</sub> ..... | 0,4822 gramos. |
| H <sub>2</sub> O..... | 0,0836 —       |

*Segundo análisis:* 0,1784 gr. de substancia produjeron:

|                       |                |
|-----------------------|----------------|
| CO <sub>2</sub> ..... | 0,5312 gramos. |
| H <sub>2</sub> O..... | 0,0912 —       |

*Tercer análisis:* 0,1808 gr. de substancia produjeron 12 c. c. de N medidos a 17°,5 y 708 mm.

| Calculado<br>para C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O. | HALLADO                     |                             |                             |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|   | 1. <sup>a</sup> Combustión. | 2. <sup>a</sup> Combustión. | 3. <sup>a</sup> Combustión. |
| C = 83,08 por 100.....  | 82,92 por 100.              | 82,88 por 100.              | »                           |
| H = 5,64 — .....  | 5,89 —                      | 5,83 —                      | »                           |
| N = 7,18 — .....  | » —                         | » —                         | 7,33 por 100.               |

El nuevo compuesto es soluble en cloroformo, ácido acético y acetona, poco soluble en éter, éter de petróleo, sulfuro de carbono y alcohol.

\*  
\* \*

Antes de terminar debo expresar mi agradecimiento al Profesor Dr. H. Staudinger, por los consejos que me ha dado durante la ejecución del presente trabajo.

*Escuela Politécnica federal.*

Zurich, 1917.

# LA FABRICACIÓN DEL ÁCIDO CÍTRICO<sup>1</sup>

---

Dr. Josep Sureda i Blanes

Revista *Iberica*, 21 de septiembre de 1918, nº 244, pág. 169.

**E**l cultivo del limonero, que tiene en España mucha importancia, está pasando una grave crisis, debido a las dificultades con que tropiezan los exportadores de limones. Pero este cultivo, actualmente ruinoso, ni aún antes de la guerra que ha trastornado tan profundamente la economía mundial, daba todo el rendimiento que de él se podía esperar. El mercado nacional y la exportación consumían sólo los frutos grandes y hermosos, y el sobrante de la cosecha se perdía y se pierde hoy en mayor escala. En el Levante de España se transforma una pequeña parte en citrato de calcio, que es convertido en ácido cítrico en fábricas del extranjero, a excepción de una cantidad muy reducida que se consume en pequeñas instalaciones de los reinos de Valencia y Mallorca para obtener ácido cítrico. Sin embargo, la cantidad de citrato de calcio exportada es insignificante si la comparamos con la producción italiana.

De Italia podía decirse, no hace muchos años, que tenía el monopolio de las primeras materias para la fabricación del ácido cítrico. Actualmente los Estados Unidos de Norte América van dejando de ser consumidores del mercado italiano, por alimentarse sus industrias cítricas directamente de sus posesiones de las Antillas, y principalmente de Jamaica. Es éste un dato que no deben olvidar los futuros fabricantes españoles, pues a nuestro entender, esta industria debe montarse con miras a la exportación, y la posible competencia de las fábricas italianas, francesas y norteamericanas debe ser tenida en cuenta.

Muy instructivo para los fabricantes y cultivadores españoles, es el estudio de la violenta crisis que el cultivo del limonero sufrió en Italia por los años de 1907 y siguientes, que dio lugar a la ley del 5 de julio de 1908 estable-

---

<sup>1</sup> Leáse el artículo "Nuestra naranja e industrias derivadas" *IBÉRICA*, vol. IX, pág. 29, relacionado con el presente.

ciendo las Cámaras *agrumarias*, que no dieron todo el resultado que de su fundación se esperaba, por lo cual el gobierno italiano buscó en 1913 la solución del grave problema económico planteado, en la instalación de fábricas de ácido cítrico, las cuales fueron establecidas gracias a la protección pecuniaria que el gobierno les dispensó, salvando de este modo un cultivo de capital importancia para la isla de Sicilia y la provincia de Regio-Calabria.

En estas regiones es donde se practica principalmente el cultivo intensivo del limón. En Sicilia, especialmente en las provincias de Mesina, se recoge el 25% de la producción total, en Palermo el 40%, y en menor escala, aunque en cantidad muy importante, en Catania y Siracusa (15%). A la provincia de Regio-Calabria corresponde un 20% de la producción italiana. Este cultivo ocupa 20000 hectáreas de terreno, con 8 millones de plantas que producen unos tres mil millones de limones.

Aunque aquí nos ocupemos exclusivamente en el limonero corriente (*Citrus medica*), podría extraerse ácido cítrico del zumo de otras plantas v. gr. de la Bergamota (*Citrus Bergamia*), de algunas especies índicas (*Citrus limonum*) etc. También ha sido obtenido por Wehmer<sup>2</sup> por fermentación del azúcar mediante levaduras descubiertas por él.

Por término medio 1 1/2 *Cantaro* siciliano<sup>3</sup> corresponde a 1040 frutos, que dan de 45 a 50 litros de zumo con 5% de ácido y 425-450 gramos de esencia; 100 litros de zumo crudo dan 12'5 litros de zumo concentrado con 40-42% de ácido cítrico, u 8 kg. De citrato con 64% de ácido. Estas cifras se refieren a los limones sicilianos.

En España, Ulysse Roux, cuya notable obra, *La grande Industrie des Acides organiques*, consultarán con provecho cuantos se interesen por esta cuestión, realizó en Málaga experiencias que demostraron que los rendimientos de los frutos españoles son muy semejantes a los de Sicilia, como puede verse en el estado que va al pie de la página<sup>4</sup>: El rendimiento algo

| Año                    | Nº de limones | Productos separados |                       |         | 1040 limones dan  |         |                       | Por 100 litros de jugo |                  |
|------------------------|---------------|---------------------|-----------------------|---------|-------------------|---------|-----------------------|------------------------|------------------|
|                        |               | Zumo para saturar   | Citrato de saturación | Esencia | Zumo para saturar | Esencia | Citrato de saturación | Citrato de saturación  | Frutos empleados |
|                        |               | Litros              | Kilogramos            | Litros  | Litros            | Gramos  | Kilogramos            | Kilogramos             |                  |
| 1901                   | 641.500       | 36.666              | 2.760                 | 187     | 59                | 303     | 4,4                   | 7,5                    | 1.750            |
| 1902                   | 712.000       | 35.100              | 2.907                 | 247     | 51                | 360     | 4,2                   | 8,2                    | 2.028            |
| 1903                   | 985.700       | 42.920              | 3.120                 | 487     | 45                | 514     | 3,1                   | 7,2                    | 2.296            |
| Total                  | 2.339.200     | 114.686             | 8.787                 | 921     | 51                | 410     | 3,9                   | 7,6                    | 2.040            |
| Rendimiento en Sicilia |               |                     |                       |         | 45-50             | 425-450 | 3,6-4                 | 8                      | 2.080            |

<sup>2</sup> Beiträge zur Kenntnis einheimischer Pilze 1. Hahnsche Buchh. Hannover 1893.

<sup>3</sup> Base para el comercio de limones, equivalente a 120 kg.

<sup>4</sup> Lo tomamos de la obra citada. Pág. 342.

inferior en esencia durante los dos primeros años era debido a la insuficiencia del material empleado; el tercer año montó una pequeña caldera a báscula, para destilar las cortezas, y obtuvo un rendimiento muy superior al que se obtiene en Sicilia, si bien hay que tener en cuenta que en aquel país se obtiene la esencia por expresión.

Como se ve, los limones españoles en lo referente a su contenido en ácido cítrico, pueden competir con los italianos, y sería, por lo tanto, patriótico el establecimiento de esta industria en España, donde reportaría indudables provechos materiales. Téngase en cuenta que sólo para Sicilia, antes de la guerra, el comercio de materias primas para estas industrias representaba un ingreso de diez millones de pesetas anuales. Además, como el precio del ácido cítrico va enlazado con el valor del ácido tartárico, ya que estos ácidos pueden sustituirse mutuamente, podrían conexas estas dos industrias, y un país de la importancia vitícola del nuestro influiría poderosamente en el mercado mundial de estos productos.

Vamos ahora a ver, en sus líneas generales, la fabricación del ácido cítrico. La materia prima para esta industria puede ser el zumo de limón o el citrato de calcio. Como el transporte de los limones a la fábrica sería costoso, lo mejor es que la extracción del zumo se realice bien por el agricultor mismo, bien estableciendo en diversas localidades que sean centros de cultivo, pequeñas instalaciones donde se extraiga y concentre el zumo, o mejor aún, donde se obtenga el citrato de calcio. De esta manera el transporte resulta más cómodo y más económico.

Llegada la época de la recolección, después de separados los frutos grandes y sanos para destinarlos a la venta, se retirará el jugo y la esencia del resto de la cosecha. Para ello se parten en dos los limones y mediante un cuchillo curvo se separa la corteza, que contiene la esencia, de la parte carnosa que contiene el ácido cítrico. La pulpa dividida es prensada, obteniéndose así el zumo crudo que contiene unos 50 gr. de ácido por litro. Al dosar la cantidad de ácido cítrico contenido en el zumo, hay que tener en cuenta que una simple titulación acidimétrica es insuficiente, porque el zumo contiene además ácidos málico, aconítico, etc.<sup>5</sup>

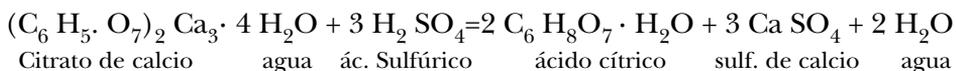
El zumo así obtenido (*agro crudo*) se concentra en calderas de cobre calentadas al aire libre, hasta que tenga 28º Bé. de densidad. Un volumen de zumo concentrado (*agro cotto*) corresponde a 8 volúmenes del zumo primitivo, y contiene de 400 a 420 gr. de ácido por litro. Mejor que obte-

---

<sup>5</sup> Farnsteiner-Zeitsch. f. Unters. Nahrungs u. Genussmittel. 1903, pág. 1.-Warrington-Jour. Chem. Soc. 1875, pág. 925.-Spindler Ch. Ztg. 27, (1903) pág. 1263.- Ulpiani y Perozanni. Atti R. A. del Lincel. 15. 1906, pág. 517-518.- Roux l. c. pág. 352.

ner zumo concentrado es obtener citrato de calcio, cuyo embalaje y transporte es más fácil. Con el zumo concentrado se pierde del 10-12% del producto embalado, mientras que con el citrato, el coeficiente de pérdida queda reducido a 3%, siendo ocasionada esta pérdida por la saturación del zumo y lavado del citrato.

Para obtener el citrato, después de clarificado el zumo, por fermentación, y de filtrado, se satura en caliente mediante el carbonato de calcio en polvo; la cal no es aconsejable por las muchas impurezas que contiene (alúmina, fosfatos, etc.) que se precipitan e impiden que se seque bien el ácido; también debe evitarse, en esta y las demás reacciones que describiremos, la presencia de la magnesia, que transformada posteriormente en sulfato, impurificaría el producto final. La saturación se realiza en depósitos de pino forrados de plomo, provistos de agitadores de madera y de inyectores de vapor. El zumo calentado a 60° se satura, poco a poco, con carbonato de calcio. Aproximadamente se necesitan de 250-280 kg. por tonelada de zumo. Una vez acabada la saturación se hierve el líquido durante cinco minutos pasándolo después a unas cajas filtrantes, provistas de doble fondo, que retienen el citrato, el cual es lavado con agua caliente. Las aguas de lavado se saturan de nuevo, mientras que el citrato pasa a las tinas de descomposición, si la operación ha tenido lugar en la misma fábrica, o es embalado en toneles de madera de 500 kg. El rendimiento es de 1200 kg. de citrato húmedo (H<sub>2</sub>O=60%) o sea 480 kg. de citrato de 95% seco. El citrato de calcio se descompone por medio del ácido sulfúrico:



Esta descomposición tiene lugar en cubas de madera forradas interiormente de plomo, provistas de agitador de madera e inyector de vapor. El ácido sulfúrico de 58-60° Bé. se diluye con los líquidos débiles de fabricación, se calienta a 55°-57° y se echa sobre él lentamente el citrato. Una vez la descomposición terminada, se añaden 7 kg. de negro animal por tonelada de citrato tratada, y 3 kg. de prusiato potásico por tonelada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mediante una bomba se manda la masa a unas cajas filtrantes que retienen el sulfato; al líquido recogido, que tiene 15-17° Bé. de densidad; se añade el agua con la cual se ha lavado el sulfato. Esta mezcla, que contiene unos 130 gr. de ácido cítrico por litro, es directamente aspirada por los evaporadores, aparatos que concentran, en el vacío, los líquidos hasta 25-28° Bé. Estos aparatos son calderas de forma especial, que contienen dos serpentines concéntricos de plomo con alma de cobre. La evaporación se opera a la presión de 0,70-0,72 de mercurio y 70°-75° de temperatura.

Durante esta operación se separa casi todo el yeso disuelto en los líquidos.

El líquido obtenido, cuyo volumen corresponde a un tercio del volumen del líquido primitivo, se pasa a los granuladotes, aparatos análogos a los evaporadores, pero provistos de un solo serpentín. Se sigue evaporando a la presión y temperatura antes indicadas, hasta que el líquido comienza a granular, lo que sucede cuando tiene unos 45° Bé. de densidad. Se vierte entonces el líquido en cajas forradas interiormente de plomo, donde granula completamente. Se deja en reposo durante dos días; al cabo de este tiempo se separa la capa viscosa que cubre el granulado, formada principalmente por ácido sulfúrico y sulfato de calcio, separándose, finalmente, el ácido cítrico granulado, mediante una pala de cobre. Este granulado, llamado *de primera*, se lleva a un hidroextractor o a una centrifugadora para ser lavado y secado. De las aguas madres se obtiene un granulado *de segunda*, algo más impuro.

El granulado, una vez seco, se disuelve y se decolora, para cristalizarlo nuevamente. La disolución tiene lugar en cubas forradas de plomo, provistas de un inyector de vapor. Como disolvente se emplea una mezcla de volúmenes iguales de agua y de aguas madres blancas procedentes de los cristalizadores. Se añade a esta mezcla el ácido cítrico granulado, se decolora con negro animal lavado y se precipita el hierro con prusiato potásico. Es muy recomendable añadir un poco de ácido sulfúrico, que aumenta la solubilidad del ácido cítrico y favorece la cristalización. Terminada la disolución se pasa mediante una bomba el líquido a unos depósitos recubiertos de plomo, donde es sometido a la acción de una corriente de gas sulfhídrico que precipita todo el plomo. Finalmente, el líquido es filtrado con ayuda de un filtro-prensa y aspirado, por un pequeño evaporador, donde se concentra hasta 35°-36°.

El líquido concentrado se reparte en tiestos de gres barnizados interiormente, de 8-10 litros de capacidad, que se colocan en las estanterías de grandes armarios, donde se dejan reposar durante cuatro o cinco días. Al cabo de este tiempo el ácido cítrico ha cristalizado. Se vierte entonces la masa sobre un gran cedazo de cobre, y los cristales retenidos por el tamiz son centrifugados, lavados y secados. Aproximadamente se obtienen 4 kg. de ácido cristalizado por cada depósito de gres. Este ácido listo ya para la venta, es embalado en cajas de madera o en recipientes de gres de 25, 50 y 100 kg.

Ésta es en líneas generales la fabricación del ácido cítrico. Roux (obra citada pág. 414) ha publicado un proyecto de fábrica con una producción mensual de 50 toneladas. Según este autor los gastos de instalación serían, incluido el terreno, de 650000 francos. Publicado el trabajo de Roux en 1912, es evidente que en la actualidad, sus cifras habrán de modificarse

profundamente, Sin embargo, creemos que a pesar del aumento de precio que ha sufrido la maquinaria, la industria cítrica ofrece hoy un rendimiento igual o superior a los 41'30 fr. que calculaba Roux para cada 100 kg. de ácido cítrico, porque el precio de la primera materia ha bajado enormemente, y el ácido cítrico ha aumentado muchísimo. Claro que a una mayor demanda de limones, subirá el precio de éstos, pero, así y todo queda para el fabricante un beneficio muy crecido, además de la satisfacción de haber contribuido a salvar un cultivo importante amenazado muy seriamente.

El ácido cítrico tiene numerosas aplicaciones, en tintorería y estampado, en la fabricación de limonadas, mermeladas, bombones, polvos efervescentes, etc. En medicina y en química analítica se emplean también grandes cantidades.

Artà (Mallorca), agosto 1918.

# CIÈNCIA

---

ANY IV    REVISTA CATALANA    ABRIL  
NÚM. 30    DE    DE 1929  
CIÈNCIA I TECNOLOGIA

---

## CONSTITUCIÓ DE LA CEL·LULOSA I DELS POLÍMERS SUPERIORS

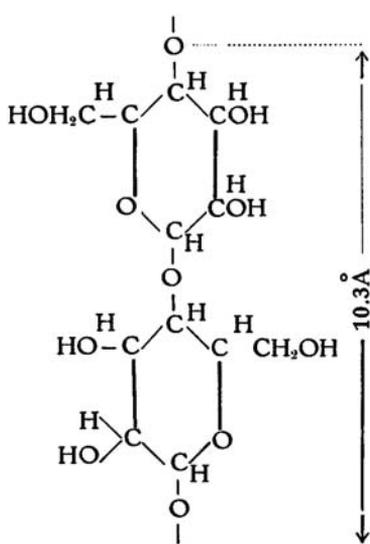
**E**N la investigació dels cossos naturals de molècula grossa—supermoleculars—com són les albúmines, els hidrats de carboni polimeritzats, etc., es poden seguir dos camins diversos per tal de arribar a aclarir llur estructura. D'una banda, es pot investigar directament sobre l'objecte de l'estudi, cosa factible parcialment des de fa una desena d'anys; per l'altra, es pot procedir per analogia amb allò que ens diuen els compostos sintètics orgànics, és a dir, escorcollant no en els complicats models de polímers superiors que es troben en la naturalesa, sinó en aquells productes sintètics d'alta polimerització que són més fàcils d'obtenir, resseguint des del monòmer la formació del polímer, comparant les propietats del cos així obtingut amb les propietats que caracteritzen els productes naturals. Aquest és el vell camí petjat des d'antic en la química orgànica: el que fressà Emil FISCHER, per exemple, en comparar els polipèptids sintètics amb les albúmines naturals, el que ha conduït a H. STAUDINGER a formular la seva teoria macromolecular de l'estructura de la cel·lulosa, del cautxú i molts altres polímers superiors. És cosa que parla ferm de la fina clarividència dels seguidors d'aquest darrer mètode, el fet que els resultats obtinguts i les teories sobre d'ells edificades hagin trobat recentment una bella comprovació en els resultats que han donat aquells procediments moderníssims, que permeten atacar directament els problemes gens senzills de la constitució dels polímers elevats.

Aquests procediments d'estudi es basen en l'aplicació de l'anàlisi mitjançant els raigs X; K. H. MEYER i MARCK acaben d'obtenir resultats de gran

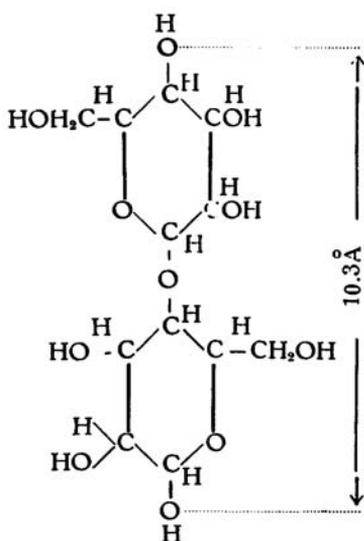
importància en aplicar aquest mètode a l'estudi de la cel·lulosa; però abans de referir-nos a ells ho serà resumir breument els que, seguint-lo, obtingueren altres investigadors. SCHERRER i HERZOG, independentament l'un de l'altre, foren els qui demostraren, abans que ningú, que la cel·lulosa dóna un diagrama Röntgen; però fou el segon qui seguí inlassable l'estudi de la cel·lulosa, sempre amb l'ajuda de la magnífica arma de treball que SCHERRER i DEBYE acabaven de furnir a la ciència. Col·laboradors afortunats de HERZOG foren MARCK, POLANYI i WEISSENBURG. POLANYI arribà a explicar bastant aproximadament un diagrama de fibra segons el qual el cos elemental de la cel·lulosa conté quatre residus d'anhidrid de glucosa o sigui 24 àtoms de carboni; WEISSENBURG provà l'existència d'eixos diagonals helicoidals. Segons aquests estudis, la cel·lulosa sols podia tenir dues estructures: o bé la de cadenes de valences principals de llargària indefinida, o estar formada per grups d'un o dos residus de sucre, els quals, d'acord amb el que aleshores ja havia demostrat la química, únicament podien ésser glucosa o cel·lobiosa. HABER, en fer darrerament la crítica d'aquests treballs, ha afirmat, no sense motiu, que eren d'una manifesta inseguretat, i coincideix amb MARCK a assenyalar llur relativa exactitud, sense que això vulgui dir que se'ls negui el progrés formidable que representen en la història de la química de la cel·lulosa. Així les coses, els treballadors infadigables de la "I. G. Farbenindustrie A. G." continuaren sota l'impuls de K. H. MEYER la tasca d'obtenir nous diagrames Röntgen i d'aprofundir llur estudi, via en la qual han arribat a resultats, si no definitius, molt satisfactoris.

La determinació de l'estructura de la cel·lulosa solament es pot basar, com és natural, sobre els fets establerts d'una manera suficient, i un dels fets més clars i indiscutibles és que el 60 % de cel·lulosa es pot transformar en cel·lobiosa, en unes condicions que no permeten pensar que pugui ésser formada mitjançant la glucosa. La constitució de la cel·lobiosa és explicada clarament per la fórmula que proposà HAWORTH. Ara bé, combinant els resultats de l'anàlisi pels raigs X amb la fórmula de la cel·lobiosa, ens podem explicar la constitució de la cèl·lula elemental de la cel·lulosa i mirar de veure com es troben lligades aquestes cèl·lules elementals en la fibra. Els anàlisis Röntgen de què abans hem fet esment, perfeccionada ja avui llur exactitud, ens donen les mides següents de la cèl·lula elemental: es tracta d'una forma quadràtica—simetria monocònica—, amb l'eix una mica alterat;  $a=8,35$ ;  $b=10,3$ ;  $c=7,96$ ;  $\beta=83^\circ$ , i el grup espacial és  $C_2^2$  és a dir, existeixen eixos helicoidals diagonals paral·lels a l'eix de la fibra.

Comparem, ara, les dues fórmules següents:



*Cadena de cel·lulosa*



*Cel·lobiosa*

En la fórmula de l'esquerra es pot veure com si es junten dos residus de glucosa en formen un de cel·lobiosa i que la distància entre els oxígens terminals és 10,3 Å, calculant que a cada grup C—C li correspon 1,5 Å, com succeeix en el cas del diamant; a cada grup C—O, 1,2 Å, una mica més llarg que en el diòxid de carboni (1,10 Å); donat el període d'identitat, resulta que els grups de cel·lobiosa es trobaran col·locats en la direcció de l'eix de la fibra.

Si es construeix un model de cel·lulosa amb les dades que donen els anàlisis Röntgen, trobarem que l'espai en la direcció de la fibra val, precisament, 10,3 Å, segons K. H. MEYER i MARCK. Aquest fet fa molt versemblant la suposició que es tracta d'una unió per valences principals en la direcció de l'eix de la fibra i MEYER i MARCK creuen lícit afirmar que el principi químic estructural preformat de la cel·lobiosa travessa el cristallit (o la micella) i segueix tot el llarg de l'eix de la fibra. En una paraula: aquests investigadors creuen que els resultats röntgenomètrics lliguen perfectament amb la idea de les cadenes de longitud indefinida i no amb una estructura de molècules de cel·lobiosa isolades afegides per valences secundàries o cosa semblant, com era sostingut pels partidaris de la teoria d'associació, mitjançant la qual HESS i PRINGSHEIM explicaren la constitució dels polímers superiors. Per ara, els estudis röntgenogràfics no ens donen cap dada sobre la longi-

tud de les cadenes, degut a què la molècula travessa diverses cèl·lules elementals. Les petites molècules que constitueixen el polímer no es troben unides per forces reticulars, sinó per valences normals (valences principals). Hem de fer constar que K. H. MEYER i MARCK no parlen de molècules, i sí, solament, de cadenes de valences principals; però això en realitat, solament vol dir, segons comentà STAUDINGER, que de moment ens és impossible d'explicar-nos la constitució molecular de la cel·lulosa. Per una sèrie de consideracions físico-químiques, que HABER ha qualificat de més plausibles que precises, relacionà K. H. MEYER els seus resultats amb les concepcions usuals de la química col·loidal, parlant de micelles i de forces micel·lars. Resulta, com ja haurà endevinat el llegidor, que tot just ens trobem als començos del coneixement estructural de la cel·lulosa; però és innegable que els treballs que tan breument acabem de resumir són d'una gran importància, no tan sols pel que pertoca a la cel·lulosa, sinó, també, perquè ens han dut una brillant confirmació de les idees que tenien alguns químics sobre la polimerització.

\* \* \*

La constitució dels polímers superiors és un dels vells problemes de la química més difícils de resoldre, donats els mitjans d'estudi que avui tenen els investigadors. Acabem de veure que els procediments röntgenomètrics no diuen la darrera paraula. Els antics mètodes per analogia, dels que hem fet esment en començar aquest article, han donat dades prou importants perquè se'ls tingui en compte. Ells són els que han portat a la formulació de les dues teories més acceptades: la de l'associació de HESS i PRINGSHEIM, que acabem de veure contradita pels treballs de K. H. MEYER i MARCK i la teoria macromolecular de STAUDINGER.

El primer concepte que es tingué de la constitució de substàncies com la cel·lulosa, el cautxú, l'albumina, etc., fou de què es tractava de cossos de molècula grossa, i aquesta idea es basava, entre altres coses, en el coneixement de la seva volatilitat. En efecte, és ben sabut que dintre una sèrie de compostos anàlogament constituïts, són volàtils els de baix pes molecular i que a mida que creix aquest disminueix llur volatilitat. Aquesta conclusió pogué ésser acceptada fins el dia en què es demostrà que també existeixen en la química orgànica, com en la inorgànica, compostos moleculars. Privà desseguida la idea que els polímers superiors estaven constituïts per petites unitats estructurals—molècules—l·ligades per valences secundàries, cosa que ja hem vist que és innacceptable, i encara hauríem d'afegir al que hem dit altres consideracions derivades dels estudis de MEYER, qui relacionà la volatilitat amb el calor de vaporització, provant que en els compostos de valen-

ces principals, el calor de vaporització es pot calcular a partir de determinades constants i que creure en l'existència de petites unitats estructurals com a formadores dels polímers superiors és cosa que no lliga amb els seus resultats obtinguts en estudiar el calor de vaporització dels esmentats polímers. Tampoc és acceptable la comparació que féu BERGMANN entre les sals complexes heteropolars—tals com, per exemple, el cloroplatinat potàssic—, i els compostos orgànics homopolars, perquè la petita volatilitat de la sal és prou entenedora tenint en compte les fortes forces reticulars iòniques allí existents, la valor de les quals no assoleix mai les forces reticulars dels compostos homopolars; això apart de què al costat dels polímers superiors no volàtils, es coneixen els d'un pes molecular més baix que són volàtils.

Un comportament semblant presenta la solubilitat dels polímers superiors, que són o insolubles o donen solucions col·loïdals, mentre que és completament normal la solubilitat dels compostos de constitució anàloga de molècula petita.

La investigació química, adés demolint els polímers superiors fins arribar a tenir cossos prou senzills per poder fixar llur constitució, adés sintetitzant-los, és el que més clar parla de la constitució i magnitud molecular dels polímers; però no és general el cas de concordança entre els procediments físics i químics per determinar el pes molecular, si bé s'ha presentat en els polioximetilens, poliestirols i polidens.

Aquests fets, juntament amb la investigació röntgenòptica, són els que ens vénen a demostrar l'existència de la polimerització, sovint confosa amb el fenomen de l'associació; d'ací que sigui convenient desllindar aquests dos conceptes.

STAUDINGER entén per forces d'associació aquelles forces que poden posar-se en paral·lel amb les forces formadores dels cristalls, o sigui aquelles forces, per exemple, que en les solucions de sabó mantenen, formant un complex, els ions de sabó i el sabó sense dissociar. Les matèries associades pel mitjà d'un dissolvent apropiat ens poden furnir una dispersió molecular.

En canvi, en la polimerització es troben les molècules fonamentals, cada una per ella mateixa, lligades químicament amb les altres formant les molècules col·loïdals, les dites macromolècules. Encara que es canviï el dissolvent no s'obté una dispersió molecular. K. H. MEYER coincideix en el fons amb STAUDINGER en definir aquests conceptes, però ho fa emprant altres paraules i no queden tan clars. Per polimerització entén K. H. MEYER la reunió de les molècules per tal de cloure les valences principals, i per associació la justaposició de les molècules per l'acció de les forces de VAN DER WAALS i les valences secundàries. Recordem que la valença principal en els compostos homopolars és una covalença. La valença secundària no respon sempre

a un concepte definit, per al que sembla més pròpia la definició de STAUDINGER. És sabut que, de vegades, una valença secundària vol dir una cova lença coordinativa, altres vegades una força intramolecular condicionada pel caràcter dipolar de la molècula, i, encara algun cop, significa les forces reticulars dels cristalls.

Per molècula s'entén la suma dels àtoms units per covalences normals; el nombre d'aquests i llur forma d'unió és, precisament, el que caracteritza una substància. Aquesta definició és aplicable a les macromolècules característiques dels polímers superiors.

Un polímer elevat es diferencia d'una substància de baix pes molecular en què aquesta està formada per molècules iguals, mentre que el polímer superior és una barreja de molècules que es distingeixen entre elles per llur grau de polimerització, o siga per la longitud de les cadenes, fins el punt de poder parlar de polímers homòlegs. En realitat, això és el que passa amb els polímers sintètics; però l'afirmació no es pot fer tan rotundament tractant-se de productes com el cautxú i la cel·lulosa.

Foren les investigacions sobre el material sintètic dels polimetilèns i poliestirols les que explicaren per primera vegada la constitució dels compostos d'elevada polimerització: s'arribaren a establir sèries homòlegues d'aquests polímers, en les quals es segueix el pas dels cossos de molècula petita fins a formar els de molècula grossa, fixant així el principi de llur constitució.

És ben sabut que en les sèries homòlegues—de les parafines, per exemple—, la diferència entre les propietats físiques esdevé més petita entre dos membres veïns a mida que és major llur pes molecular, fins arribar un moment en què és gairebé impossible separar-los si es troben barrejats. El pes molecular que es pot determinar aleshores és, simplement, un pes molecular mitjà. El mateix passa amb els polímers superiors. Els polímers superiors són barreges de diversos representants d'una sèrie polímera homòloga. El pes molecular determinable és, així mateix, un pes molecular mitjà; però aquesta dada, tot i essent molt important, és insuficient per determinar la constitució del polímer; es limita a fixar la llargària de la cadena i queda quasi sense tocar la constitució química dels polímers. És cosa que tothom sap que en les parafines, alcohols, àcids grassos superiors, etc., tenim cadenes de valences principals molt semblants i, en conseqüència, aquests cossos tenen propietats físiques igualment semblants; però no ignora tampoc ningú les grans diferències químiques que existeixen entre ells. La longitud de la cadena determina solament les propietats físiques; però el caràcter químic ve condicionat pels grups terminals capaços de reaccionar. Limitar-se, doncs, a estudiar la longitud de les cadenes dels polímers és recloure la investigació a les seves propietats físiques. És cert que, sovint, es presenten

casos, com el de la cel·lulosa, on no podem parlar de res més que de cadenes de valences principals, perquè, per desgràcia, no passen d'ací els nostres coneixements sobre aquest polímer tan important. L'opinió de STAUDINGER que identifica les llargues cadenes de valença principal de la cel·lulosa amb la "molècula de la cel·lulosa", no és compartida per tots els químics. K. H. MEYER i altres, com ja hem esmentat, consideren les partícules de cel·lulosa com a micelles.

Les grosses molècules desigualment llargues—les macromolècules de STAUDINGER—, poden trobar-se col·locades paral·lelament a la xarxa d'un cristall formant els cristallits que en la cel·lulosa estudià fa cinquanta anys NAGELI, el qual els anomenà micelles. Cristallits són aquelles substàncies cristallitzades la xarxa molecular de les quals està formada per molècules de longitud diferent; en els cristalls, en canvi, les xarxes moleculars estan bastides per molècules de la mateixa llargària. L'estructura fibrosa és una conseqüència de trobar-se els cristallits col·locats paral·lelament.

Tant en els cristalls, com en els cristallits, són forces reticulars moleculars les que mantenen unides les molècules, i com sigui que aquesta força creix a mida que augmenta la longitud de les cadenes, resulten disminuïdes la solubilitat i la volatilitat en fer-se més llargues les cadenes. Si la llargària de les cadenes és suficient, la magnitud de les forces reticulars és tan grossa que el dissolvent no és capaç de vèncer-les i el polímer és insoluble; però, en alguns casos, per exemple, en els derivats de la cel·lulosa, el dissolvent, tot i essent incapaç de dissoldre, pot penetrar entre les molècules donant lloc a interessants fenòmens de tumefacció.

El concepte que avui es té en Col·loidequímica de les micelles no és, pròpiament, el que tenia NAGELI d'aquestes partícules. En realitat, en parlar de les micelles de la cel·lulosa, NAGELI volia dir els cristallits que formen la fibra, ja que avui considerem com a micelles aquelles partícules col·loïdals que estan formades, com en els sabons, per l'associació de molècules unides no solament per les forces de VAN DER WAALS sinó, també, per les enèrgiques forces elèctriques dels ions carregats. Per a K. H. MEYER, les partícules col·loïdals del cautxú, de l'acetat de cel·lulosa etc., és a dir, les partícules dels compostos homopolars, són micelles i refereix les variacions de la viscositat a una desagregació de les micelles. La longitud de les micelles de la cel·lulosa és, segons MEYER i MARCK, 500 Å i llur gruix uns 50 Å. Aquestes micelles es formen perquè, gràcies a les forces micel·lars, són mantingudes senceres les cadenes de valença principal, i ací radica l'essència de la constitució de les molècules d'alt pes molecular. La discrepància entre els que podríem anomenar seguidors dels principis estructurals de la vella química, STAUDINGER especialment, i l'escola de K. H. MEYER en aquest punt és evident. Per

a STAUDINGER, són les valences terminals sense saturar les que fan sorgir les forces particulars (micel·lars?) que mantenen els polímers. Les partícules que tenen una acció osmòtica són identificades per STAUDINGER amb les macromolècules, és a dir, amb les cadenes de valences principals. Aquestes són les partícules dels col·loïdes veritables, anomenats així per oposició als hemicol·loïdes—col·loïdes per associació, com els sabons, per exemple—, en els quals les partícules col·loïdals estan formades per nombroses molècules petites. En canvi, per a K. H. MEYER, en les dispersions de substàncies d'elevada polimerització existeixen grups o feixos de cadenes de valences principals, o sigui grups de magnitud indefinida, que es troben quasi sempre en un estat d'equilibri d'agregació. Per a aquest darrer autor, les variacions de la viscositat són o bé una desagregació de les micelles o són degudes a una transformació de les micelles en altres de més petites; però, aleshores, si es tractés d'una simple separació de micelles, ens trobaríem davant d'un fenomen reversible que és el que passa, realment, en els sabons, però no en els polímers alts. Si admetem, però, com STAUDINGER, que les variacions de la viscositat per l'acció del calor són degudes a què es trenquen les molècules, el fenomen no serà reversible, i, de fet, no ho és. Considerant els polímers com a formats per macromolècules—les quals, diguem-ho de passada, en principi no es distingeixen de les demés molècules—, llur dissolució es farà, exactament igual a com es dissolen les substàncies de baix pes molecular, amb l'única diferència que el treball que haurà d'acomplir el dissolvent per vèncer les forces intramoleculares serà més fort a mida que vagi creixent la llargària de les cadenes.

L'existència de les molècules filamentoses s'ha trobat corroborada darre-rament pels treballs de KATZ sobre la tumefacció. Aquest investigador acaba de demostrar que la finíssima capa d'una substància d'elevat pes molecular que neda damunt d'un líquid és monomolecular o, tot el més, dimolecular i d'aquesta observació deriva la conseqüència que en aquest cas les molècules han d'ésser filamentoses o, potser, com a betes. En les primeres fibres sintètiques obtingudes es troben els cristallits igualment ordenats paral·lelament a l'eix de la fibra. Aquestes fibres, fils de polioximetilèn, foren obtingudes per R. SIGNER partint del vapor de formaldehid i operant en circumstàncies determinades i llur constitució, com prova el diagrama Röntgen que donen, és semblant a la de la cel·lulosa. Ja hem dit que K. H. MEYER evita parlar de molècules quan es refereix a les llargues cadenes de valences principals de la cel·lulosa: en realitat, hi ha algunes coses que ens fan pensar que les macromolècules de STAUDINGER no són, realment, molècules ordinàries.

En la cel·lulosa, i en general en els polímers alts, són molt interessants les reaccions dites topoquímiques, reaccions que es produeixen a l'estat sòlid

i que han estat estudiades en la química inorgànica tan brillantment per KOHLSCHÜTTER. Quan la molècula és grossa i són prou fortes les forces reticulars, la dissolució no es produeix; la cel·lulosa presenta, aleshores, una sèrie de reaccions gairebé impossibles d'estudiar químicament. Ací, l'anàlisi pels raigs X ha donat altre cop excel·lents resultats. MEYER i MARCK han enfondit aquest estudi i han trobat que determinades propietats químiques de la cel·lulosa, talment l'acció dels àlcals, la demolicció pels àcids, la tumefacció per l'acció de les solucions salines concentrades, etc., vénen a mostrar ben clarament la gran persistència de l'estructura de la cel·lulosa en la direcció de la fibra. El mateix ens ensenya la röntgenofotografia de molts derivats de la cel·lulosa, com si la cohesió dels cristallits o micelles fos més forta en una direcció que en les altres dues. Així s'ha vist, en resseguir el pas de la cel·lulosa natural a la cel·lulosa merceritzada, i així parlen, igualment, moltíssims diagrames obtinguts dels acetats i nitrats de cel·lulosa.

Les reaccions, especialment les reaccions en solució, no es produeixen entre els cristallits, segons STAUDINGER, sinó entre les molècules; però resulta que en augmentar la magnitud molecular ja no es poden produir les reaccions d'una manera normal, sinó que són fortament relentides, perquè les llargues cadenes que tenen diversos grups capaços de reaccionar provoquen encadenaments entre les molècules isolades. Aquesta és una explicació de la insolubilització de molècules elevades abans solubles i del fenomen general de l'envelliment. Les macromolècules poden lligar-se, és a dir créixer, en tres direccions. Les cadenes parafíniques són l'exemple típic de molècules d'una dimensió, perquè trobant-se ja saturades totes llurs valences, llur encadenament amb altres molècules semblants és de tot punt impossible; en el cautxú, com que té dobles unions, l'acoblament de les molècules és perfectament possible. La unió de les cadenes del carboni acetilènic no es coneix perquè aquestes cadenes es transformen en macromolècules de grafit que solament tenen dues dimensions. Recordi's sobre aquesta qüestió que, des de fa temps, és considerat el diamant, i així mateix el quars, com cristalls de xarxes de valences normals per tal de distingir-los de les xarxes iòniques i molèculars.

Es comprèn que el moment en què aquest acoblament entre les molècules grosses és factible, el concepte de la magnitud molecular no tingui el clar sentit que té en les substàncies de baix pes molecular.

Per acabar, parlem de l'únic argument que, per ara, queda en contra de l'admissió de la idea de les cadenes de valences principals en la cel·lulosa; en la que coincideixer, com acabem de veure, els resultats dels estudis químics i röntgenogràfics. Aquest argument el presenten els preparats de BERGMANN i HESS. Per atacar aquest darrer baluart, K. H. MEYER i HOPFF han em-

près llur estudi. El biosan descrit per HESS ha estat estudiat per aquests investigadors, i de llurs estudis treuen la impressió que el biosan és un producte poc definit que resulta de la demolició parcial de la cel·lulosa fins a anhidrid de cel·lobiosa o de glucosa, acompanyada d'una simultània acetilació dels productes més petits que es formen. Les magnituds de què es disposa actualment, per tal de caracteritzar-los—el número del core, la viscositat, el pes molecular, la solubilitat, etc.—, van canviant d'una manera contínua si les mostres es prenen en lapsus fixos de temps i se les investiga. Els diagrames que obtingueren d'aquests cossos DEBYE i SCHERRER no són prou clars. Per ara, llur constitució no es pot dir que es coneix; en realitat, haurem d'esperar, per aclarir-la, els resultats d'una sèrie d'investigacions de caràcter químic-orgànic, úniques que ens podran parlar clarament i decisivament.

JOSEP SUREDA I BLANES.

#### BIBLIOGRAFIA

Aquest article està tret, principalment, dels treballs de:

K. H. MEYER. "Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen". *Zeits. f. angew. Ch.*, 41, 935 (1928).

H. STAUDINGER. "Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre". *Zeits. f. angew. Ch.* 42, 39 i 67 (1929).

Els estudis de la cel·lulosa de K. H. MEYER i MARK sortiren en els *Ber. Dtsch. Ch. Ges.* 61, 593 (1928); però les dades numèriques que donem són les modificades segons els darrers resultats, que presentaren aquests autors al *Kolloquium im Kaiser Wilhelm Institut für physikalische und Elektrochemie*, que tingué lloc a Berlín el 5 de novembre de 1928; el mateix passa amb el que hem assenyalat sobre el biosan de HESS. *Vegis: Zeits. f. angew. Ch.* 42, 52 (1929).

El 76 "Meeting of the American Chemical Society", que es reuní a Schwamscott, Mass. des del 10 al 14 de setembre de 1928 s'ocupà amb fruit d'aquesta qüestió. Encara que, en general, els resultats coincideixen amb el que hem apuntat, vegin-se els següents treballs, entre altres:

E. A. HAUSER. "What the X-Rays Tell Us of the Structure of Cellulose".

Georg L. CLARK. "X-Rays Contributions to the problem of Polymerization".

S. E. SHEPPARD, A. H. NIETZ and R. L. KEENAN. "Supermolecular State of Polymerized Substances in Relation to Thin Film and Interfaces".

*Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 124, 126, 128 (1929).

En tots aquests treballs trobarà el lector una abundantíssima bibliografia.

Finalment, es poden consultar els llibres:

KARRER. "Polymere Kohlenhydrate", Leipzig, 1925.

HESS. "Chemie der Cellulose", Leipzig, 1928, i per a la part teòrica general:

EPHRAIM. "Chemische Valenz-und Bindungslehre". Leipzig, 1928.

# CIÈNCIA

---

ANY VII

VOL. VII

NÚM. 46

REVISTA CATALANA  
DE  
CIÈNCIA I TECNOLOGIA

20 DE

JULIOL

DE 1932

---

## LES IDEES DE STAUDINGER SOBRE LA CONSTITUCIO DEL CAUTXÚ

**H** STAUDINGER acaba de publicar la seva comunicació núm. 36 de la sèrie que ha titulat: "Sobre l'isoprèn i el cautxú". El treball d'investigació experimental que ha anat descabdellant durant una pila llarga d'anys es perfila en una teoria, que encara que no la considerem definitiva, té tots el senyals de quelcom que s'acosta a la realitat i que illumina el problema de la constitució dels polímers superiors amb una claror novella. La constitució química d'aquesta mena de cossos, tan abundosos en la naturalesa, és un dels temes més obsessionants de la química moderna, i al seu entorn es congrien els afanys d'una multitud de químics eminents. Limitat STAUDINGER al cas concret del cautxú, ha realitzat una sèrie llarguíssima d'investigacions que acaben de culminar en la Memòria que anem a extractar <sup>1</sup>.

És sabut que per a fixar la constitució química d'un compost orgànic no bastà determinar el nombre i l'espècie d'àtoms del cos i la manera com es troben lligats en la molècula, sinó que, a més, cal tenir esment de totes les seves propietats físiques i químiques. Del cautxú se sap, des de fa molt de temps, que està constituït per restes d'isoprèn, que es troben enllaçats en posició 1-4, com han provat les investigacions de HARRIES; es coneix, també, que cada un dels restes isoprènics té una unió doble en posició 2-3. Però totes aquestes dades no ens donen cap clarícia, ni ens expliquen el

---

<sup>1</sup> *Angewandte Chemie*, 45, núm. 15 i 16, 276-292 (1932)

tamany de la molècula del cautxú. Com és fàcil de comprendre, existeixen grans dificultats per a determinar el pes molecular del cautxú, i la més important és que el cautxú no forma solucions normals, sinó solucions col·loïdals de la naturalesa de les quals no es tenia abans ni la més petita idea; encara ara, l'estudi de les solucions de cautxú és una cosa extremadament difícil, degut a llur variabilitat; basta deixar-les a l'aire, o afegir-hi determinats reactius, perquè la viscositat davalli; per exemple, l'addició de tan sols 1 % d'àcid cloroacètic transforma una solució molt viscosa de cautxú en una altra molt poc viscosa; a més, l' $\alpha$ -cautxú, ço és, el cautxú soluble, es pot transformar en  $\beta$ -cautxú, i encara hom assegura que aquestes mutacions són reversibles.

Abans d'explicar, segons les idees d'STAUDINGER, aquest comportament tan meravellós, vegem el concepte que es tenia abans de l'estructura del cautxú.

#### I.—PRIMERES IDEES SOBRE LA CONSTITUCIÓ DEL CAUTXÚ

Per tal d'entendre la constitució de la molècula del cautxú, es comparen les seves solucions col·loïdals amb les solucions de sabó, la viscositat de les quals també canvia, com en les de cautxú, per determinades addicions o per escalfament, i, com aquelles, mostren fenòmens anormals de viscositat.

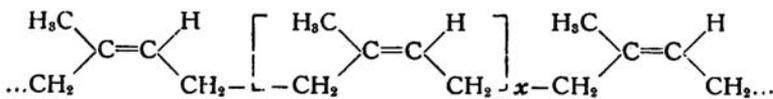
Les partícules col·loïdals de sabó estan formades per anions d'àcids grassos difícilment solubles en l'aigua, reunits formant un complex—la micella—, per l'acció de fortes forces intramoleculares. De la mateixa manera, es suposava que el cautxú tindria igualment una estructura micel·lar, és a dir, que estaria format per petites molècules desconegudes associades. Acceptant aquesta hipòtesi, molts químics treballaren per tal d'arribar a fixar la magnitud d'aquestes petites molècules de cautxú, cercant un dissolvent que fos capaç de destruir l'associació micel·lar del cautxú. PUMMERER cregué que eren solvents a posta el mentol i la càmfora, i les determinacions que féu per a fixar el pes molecular del cautxú emprant aquests dissolvents, donaren com a resultat que el cautxú estaria, doncs, format per un hidrocarbur originari que s'associa en micelles de diversa magnitud, segons siguin les condicions; talment com les sals dels àcids grassos, que formen dins de l'aigua micelles més o menys grosses segons siguin les condicions en què es trobin.

2.—EL CAUTXÚ ÉS UN COL·LOIDE MOLECULAR

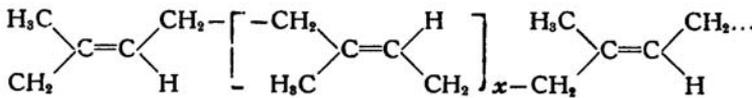
No és, però, possible de sostenir que el cautxú tingui una estructura micellar, ja que entre les solucions col·loïdals d'estructura micellar—és a dir, associada—, i les solucions col·loïdals del cautxú, existeixen diferències molt profundes. Per exemple: les solucions de sabó són heteropolars i les micelles de sabó porten les càrregues elèctriques dels ions; els àcids grassos per ells sols, ni els extrems d'aquests àcids, no formen solucions col·loïdals, malgrat que la llargària de les cadenes, i per tant la magnitud de les forces intramoleculars, siguin les mateixes que en el sabó; el cautxú és, en canvi, un hidrocarbur homopolar. A més, hi ha una diferència essencial entre aquestes dues classes de solucions, perquè les de sabó experimenten, quan se les escalfa, una disminució de llur viscositat; aquest fenomen és reversible, o sigui que en refredar-se la solució les micelles tornen a tenir de bell nou les magnituds originals, mentre que la disminució de viscositat que experimenten les solucions de cautxú és un fenomen irreversible. El que passa és, com explicarem tot seguit, que les solucions de cautxú (i de balata), estan formades per les molècules mateixes, i, en canvi, les de sabó, o les que formen les matèries colorants, són col·loïdes micellars.

Per tant, per a poder fixar l'estructura del cautxú cal començar per conèixer el pes molecular d'una partícula col·loïdal de les que estan en solució. Se sap que les molècules de cautxú tenen forma de vetes, unes 1.000 vegades més llargues que amples; i és, precisament, la llargària i la forma de les molècules el que condiciona llur caràcter col·loïdal.

Per a desxifrar la constitució química del cautxú, caldria, també, conèixer els grups terminals d'aquestes vetes. Esperant que es posi en clar aquest punt tan important, es pot escriure provisionalment la fórmula del cautxú i del seu isòmer la balata (que és idèntica a la gutaperxa) d'aquesta manera:



Balata i gutaperxa cis.  $x=750$



Cautxú trans.  $=1.500$

## 3.—ASSAIGS AMB MODELS

Els treballs per a escatir la constitució del cautxú no es poden fer amb el mateix cautxú, car les seves dobles unions el fan extraordinàriament autoxidable i inestable; així és que s'ha començat per fixar l'estructura d'altres polímers superiors obtinguts partint de compostos senzills, no saturats i capaços de polimeritzar-se, els quals adquireixen propietats col·loïdals semblants a les que té el cautxú. Productes d'aquesta mena són els poliestirols, i ho diem en plural perquè no es tracta, com es cregué temps enrera, d'un cos pur, sinó d'una barreja de cossos polímers, les cadenes dels quals tenen distintes llargàries; és a dir, que són polímers homòlegs i el pes molecular que es troba d'ells no és el pes molecular vertader, sinó el pes molecular mitjà. Els poliestirols, el grau de polimerització dels quals varia entre 20 i 100, no mostren, encara, els fenòmens col·loïdals que són característics de les solucions de cautxú; en realitat, són productes hemicol·loïdals. Les propietats d'aquestes substàncies s'han investigat amb una cura minuciosa, sobretot les relacions que existeixen entre llur pes molecular, o sigui entre la llargària de llurs cadenes, i les propietats físiques. Molt interessant, especialment per la relació que té amb el coneixement del cautxú, és l'estudi que s'ha fet dels seus fenòmens de viscositat, la qual experimenta grans variacions segons sigui el pes molecular de la substància dissolta, mentre es tracti de solucions de la mateixa concentració. Existeix una relació molt senzilla entre la llargària de la cadena i la viscositat; en les solucions que continguin la mateixa quantitat de poliestirols, la viscositat augmenta quan aquests tenen un grau distint de polimerització. Aquesta magnitud, que s'ha anomenat viscositat específica ( $\frac{\eta_{sp}}{c}$ ) és—referida a la molaritat fonamental—, proporcional al pes molecu-

lar. Aquesta relació, exclusiva de les molècules filamentoses, ens permet deduir el pes molecular dels poliestirols superiors per determinació de la viscositat de llurs solucions, si s'opera amb solucions diluïdes. Determinada en aquestes condicions, la viscositat específica és independent de la temperatura, el que vol dir que la magnitud de les partícules col·loïdals no canvia amb la temperatura. Per tant, les forces que mantenen afegides les molècules per formar partícules col·loïdals, han d'ésser precisament forces molt importants, que almenys han de tenir la magnitud de les valences principals. La conclusió que deriva d'aquestes dades és que les partícules col·loïdals són les molècules mateixes. Amb les solucions dels poliestirols passa,

doncs, el revés del que succeeix amb les de sabó, la viscositat específica de les quals va esdevenint més petita a mida que puja la temperatura, perquè les forces micel·lars que mantenen la micella són vençudes per l'acció de la calor.

#### 4.—PES MOLECULAR DEL CAUTXÚ I DE LA BALATA

Demostat que els poliestirols de pes molecular gros donen solucions col·loïdals semblants a les de cautxú, és molt versemblant que el cautxú i la balata tinguin una constitució semblant, car no fóra lògic que hidrocarburs homopolars, com són els poliestirols i el cautxú, el comportament dels quals és tan semblant, tinguessin els principis constitutius de llurs partícules col·loïdals diferents. No sembla possible que l'un formi col·loïdes moleculars, mentre que l'altre els formi micel·lars. La mateixa investigació química del cautxú i de la balata no fan més que comprovar aquesta suposició. Així, per exemple, es poden obtenir del cautxú i de la balata sèries polímero-homòlogues, exactament com hem vist que passa amb els poliestirols. Quan es tracta de productes de demolició, hemicol·loïdals, el pes molecular dels quals oscil·li entre 1.000 i 10.000, és possible la determinació d'aquesta dada física pel mètode de BECKMANN. Les determinacions de la viscositat d'aquests productes posen ben clar que es troben també ací les relacions, que hem esmentat en els poliestirols, entre la viscositat i el pes molecular, i és meravellós que la constant  $K_m$  dels productes hemicol·loïdals resultants de la demolició del cautxú<sup>2</sup>, sigui la mateixa que la dels productes semblants que s'obtenen de la balata. A més, la identitat dels cossos que surten de la reducció del cautxú i de la balata, prova que aquests dos cossos són isòmers cis-trans. L'ordenació dins l'espai dels àtoms—que té tanta importància per a certes propietats, per exemple per a la cristallització—no té cap influència sobre la viscositat de la solució; les molècules d'una mateixa llargària que són esteroisòmeres tenen, quan es troben en solució, la mateixa viscositat.

La comparança entre els poliestirols i el cautxú ens explica, també, les estranyes variacions de les solucions de cautxú de què hem parlat en començar aquestes notes. En els poliestirols, creix la inestabilitat de les molècules filamentoses a mida que creix llur llargària, i el mateix passa en

---

<sup>2</sup> La fórmula de la viscositat específica és  $\frac{\eta_{\text{esp}}}{c} = K_m M$  en la qual  $c$  és a concentració molar fonamental. Hi ha una relació molt senzilla entre el valor de  $K_m$  en les diverses sèries dels hidrocarburs i la llargària de les cadenes de les seves molècules fonamentals.

el cautxú, amb la diferència de què en el cautxú la inestabilitat és major, a causa dels grups no-saturats que conté. En certa manera, les molècules de cautxú es poden comparar a finíssims bastonets extraordinàriament trencadissos. L'oxigen i altres reactius actuen trencant les llargues molècules de cautxú, i les molècules més curtes que resulten d'aquesta demolició donen solucions de viscositat més baixa que la de les molècules originàries que eren més llargues. L'observació, repetidament feta, de la irreversibilitat de les variacions que experimenten les solucions de cautxú, és deguda a una variació química de la molècula del cautxú, a un desdoblament de les molècules més grosses, que es desfan en altres de més petites, i mai a una alteració de la reunió micellar.

Aquesta explicació ve a trobar una comprovació brillant en el fet de què les solucions d'hidro-cautxú i d'hidro-balata siguin estables i insensibles a l'acció de l'aire, exactament com succeeix en les solucions dels polietirols. Segons quines siguin les condicions en què es faci la reducció, s'obtenen productes més o menys demolitats. La constant  $K_m$ , determinada en els representants hemicol·loïdals, val  $3.10^{-4}$ ; és a dir, que, aproximadament, té la grandària de la constant dels poliprens sense saturar. La viscositat és, doncs, influïda per la llargària i pel nombre de les molècules dissoltes; però la introducció de grups sense saturar, que tanta importància té per a les propietats químiques, i àdhuc per a moltes propietats físiques dels cossos, gairebé no és assenyalada quan es tracta de la viscositat.

Els assaigs fets per a canviar el cautxú en hidro-cautxú, sense que barati la llargària de la cadena, han fracassat, car les molècules sensibilíssimes del cautxú sofreixen un *cracking* parcial. En canvi, LEUTPOLD ha aconseguit de reduir una balata de pes molecular 51.000 (grau de polimerització=750), que s'ha trobat transformada per aquesta acció reductora en una hidro-balata del mateix pes molecular. El producte hidrogenat, en solucions de la mateixa concentració, té una viscositat específica que és igual a la de la balata. El comportament químic de la hidrobata és diferent del que mostra la balata, car les solucions de la primera no s'alteren per l'acció de l'aire o de la calor, com passa amb la balata; cosa, després de tot, ben natural, ja que la balata és un hidrocarbur sense saturar.

Demostat que en les solucions de cautxú i de balata existeixen molècules d'aquests cossos, i coneguda la causa que fa canviar les propietats d'aquestes solucions, calia fixar les condicions sota de les quals fóra possible determinar les viscositats específiques, per tal de deduir de les valors trobades el pes molecular del cautxú i de la balata.

Cal evitar, per a això, d'una manera absoluta, la presència de l'oxigen de l'aire; així, la destil·lació del solvent s'ha de fer en corrent de nitrogen.

La balata i la gutaperxa són hidrocarburs idèntics, com ens ho prova que les determinacions de llurs viscositats ens donin un mateix grau de polimerització—aproximadament 750—, i que llur pes molecular mig sigui semblant—uns 52.000—. Les seves molècules han de tenir, doncs, una llargària d'uns 3.000 Å. El cautxú purificat està constituït per una barreja de poliprèns, que fraccionats amb solvents a posta es desfan en productes de pes molecular baix i alt. Els de pes molecular baix tenen, aproximadament, la mateixa llargària de cadena que la balata i la gutaperxa. Les molècules de cautxú més llargues que per ara s'han pogut reconèixer, tenen un grau de polimerització entre 1.500 i 1.700, o sigui un pes molecular que oscilla entre 100.000 i 125.000. Les cadenes del cautxú arriben a tenir llargàries que corresponen a les dimensions dels objectes visibles al microscopi; o sigui, entre 0,5  $\mu$  i 0,6  $\mu$  de llargària. Les molècules del cautxú i de la balata tenen, en una de llurs dimensions, la magnitud de les partícules col·loïdals; però en les altres dues, només arriben a la que pertoca a les substàncies de baix pes molecular, essent el diàmetre de les molècules des de 3 Å fins 4 Å. Es poden comparar les molècules filamentoses, tant si es troben en solució com a l'estat sòlid, a fils de vidre, rígids i elàstics, mil vegades més llargs que amples. Mai, ni tan sols en solució, s'els troba aglomerats en forma de capdells, sinó que sempre serveixen llur forma de fils tensos estirats, gràcies a les forces de valença principal que actuen d'àtom a àtom.

Conegudes les llargàries i l'estructura de les molècules del cautxú, s'expliquen les propietats de llurs solucions, que tants anys romangueren incompreses. STAUDINGER ha demostrat, com acabem de veure, que en els poliprèns de les sèries polímero-homòlogues del cautxú i de la balata, sobretot en els productes d'elevat pes molecular, llurs propietats col·loïdals són funció de la llargària de les cadenes.

##### 5.—SOBRE LA NATURALESA COL·LOIDAL DEL CAUTXÚ

Aclarida l'estructura de les partícules col·loïdals del cautxú, ens expliquem perfectament perquè fins les solucions més diluïdes de cautxú tenen una viscositat anormal. Les molècules filamentoses, com són les del cautxú, degut a llurs vibracions, tenen necessitat d'un volum de solució més gran que llur propi volum. Aquest radi d'acció de les molècules filamentoses creix proporcionalment al quadrat del pes molecular. Aquesta afirmació té una demostració matemàtica, derivada de la llei d'EINSTEIN, i en la qual no ens és possible deturar-nos en aquest resum; però cal donar-ne una explicació.

La solució d'un poliprèn de baix pes molecular, és a dir, la solució d'un cautxú demolit, conté moltes molècules petites, el radi d'acció de les quals és, també, petit. Però, com sigui que el nombre de molècules decreix proporcionalment a la llargària de les cadenes, i, en canvi, llur camp d'acció creix proporcionalment al quadrat de la llargària de la cadena, tindrem que aviat s'arribarà a un estat, en el qual el camp d'acció total de les molècules serà major que el volum de solució dins de la qual s'han de bellugar, si es tracta de substàncies de pes molecular elevat, tal com el cautxú, formades per llargues molècules filamentosas. Dit d'alta manera: arriba un moment en què les molècules ja no tenen prou lloc per a moure's lliurement en el volum de la solució; es destorben mútuament, i aquesta és la causa que la solució tingui l'elevada viscositat que mostra.

Fora de l'elasticitat del cautxú, les altres propietats s'expliquen molt bé si s'admet el que hem dit. Així es comprenen perfectament les desviacions de la llei de HAGEN-POISEUILLE observades en escolar-se una solució de cautxú; així s'expliquen les diferències que mostren els fenòmens de tumefacció, segons es tracti de cautxú de pes molecular gros o baix, ja que en el primer, el dissolvent pot passar entre les llargues molècules abans de dissoldre-les. La mateixa cristallització del cautxú i de la balata està lluny de contradir aquesta idea estructural; en cristallitzar, les llargues molècules es colloquen paral·lelament com un feix de vergelles afinades, i com que els restes isoprènics estan afegits idènticament en les molècules filamentosas del cautxú, la cèl·lula elemental d'aquestes substàncies de gros pes molecular és forçosament petita, ço que féu caure en error els investigadors que les estudiaren röntgenogràficament.

#### 6.—LES REACCIONS QUÍMIQUES DEL CAUTXÚ

El cautxú és un hidrocarbur sense saturar, de gros pes molecular, que té per a cada reste isoprènica una unió doble, fàcilment saturable, com és ben sabut, per addició de brom, d'hidrògens halogenats, de clorur de sofre, etcètera. Per reducció catalítica, es transforma en hidrocautxú, que és un hidrocarbur parafínic de gros pes molecular; fet important aquest, perquè ens ve a mostrar que les grosses molècules col·loïdals poden sofrir transformacions semblants a les que experimenten les substàncies de baix pes molecular. Amb tot, cal dir que en el cautxú la saturació de les dobles unions sol provocar un enèrgic atac a la molècula que trenca la molècula carbonada. Gairebé en totes les reaccions del cautxú, llurs molècules filamentosas es desdoblen, cosa observable per la disminució que sofreix la

viscositat; així és que els productes que s'obtenen en les reaccions del cautxú no són derivats del cautxú de gros pes molecular, sinó dels productes hemicol·loides resultants de la seva demolició. Adhuc en la vulcanització, en fred o en calent, hi ha una demolició primària, el que ens explica que la vulcanització necessiti un tractament tècnic previ del producte natural. La demolició pot produir-se per l'acció dels agents químics, com el nitrobenzè, l'àcid nítric, etc., o per l'acció del calor, per exemple en dissoldre el cautxú en càmfora.

Les reaccions químiques del cautxú es compliquen no sols pel trencament de les cadenes, sinó, i a més, per la facilitat amb què es formen cossos cíclics deguts a la posició de les dobles unions i dels grups metàl·lics, com passa quan se l'escalfa, o per l'acció de certs reactius, com el zinc i l'àcid clorhídric, l'àcid sulfúric, etc. Els ciclocautxús tenen caràcter hemicol·loidal.

A més, els filaments de cautxú es poden reunir formant molècules de tres dimensions. En aquest cas, el cautxú ja no és soluble. Quan la unió es fa solament en alguns llocs de la cadena, els productes es tumefacten fàcilment, com passa en els cautxús dèbilment vulcanitzats; però quan la unió es fa més general, aleshores els solvents ja no poden travessar la molècula, com succeeix amb l'ebonita. Precisament, la formació d'aquestes molècules de tres dimensions es deu al pas del  $\alpha$ -cautxú al  $\beta$ -cautxú, és a dir, al pas de la modificació soluble a la modificació insoluble. La reversibilitat d'aquesta reacció és sols aparent, car l'oxigen de l'aire, o determinats reactius com l'àcid cloroacètic o el calor, el que fan és descomposar les molècules tridimensionals: el cautxú insoluble és demolit en poliprèns solubles, hemicol·loïdals, que contenen molècules filamentoses curtes.

## 7.—CONSTITUCIÓ DEL LATEX

El làtex és un emulsoide; les gotetes de cautxú no es troben dissoltes dins la fase aigua, sinó suspeses, o emulsionades. La viscositat del làtex és relativament petita, com passa amb totes les emulsions.

Segons han provat HAUSER i FREUNDLICH, les gotes del làtex del cautxú de l'Hevea tenen 1  $\mu$  de diàmetre per 3 fins a 4  $\mu$  de llargària; es tracta, doncs, de molècules que es poden bellugar lliurement a través de les partícules de làtex. Les gotes de làtex tenen una substància plàstica que, tal vegada, sigui cautxú insoluble format per l'autoxidació del cautxú soluble; així, ens explicariem que el làtex guardat llargs temps contingui més cautxú  $\beta$  que el làtex fresc.

Segons HAUSER, cada planta productora de cautxú dóna unes gotes de

làtex, les partícules de les quals són de diversa magnitud; s'hauria d'investigar si les diferents menes de cautxú tenen un pes molecular mitjà també diferent. També s'hauria d'estudiar si les diferents plantes productores del cautxú donen o no molècules d'una llargària determinada. Si així fos, en la naturalesa, les molècules llargues potser es podrien obtenir partint de les molècules curtes, síntesi avui impossible d'intentar en el laboratori, car no tenim cap procediment per a arribar a formar molècules de la magnitud que tenen les llargues molècules del cautxú.

JOSEP SUREDA I BLANES

## BIBLIOGRAFÍA

---

### OBRA CIENTÍFICA:

#### A. INVESTIGACIÓN BÁSICA Y APLICADA

“Hidrogenación catalítica de los derivados aromáticos con una unión etilénica” (en colaboración con el Dr. Antonio Madinaveitia), en *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, Año X, 1912, Núm. X, p. 233. Existe tirada aparte con el título: “Contribución al estudio de las uniones dobles”, Madrid: Imprenta de Eduardo Arias, 1912.

“Hidrogenacions catalítiques”, en *Institut d'Estudis catalans*, año III, fasc. I.

“Contribución al estudio de las Tetraarilhidracinas”, en *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, 1915, p. 293. Existe tirada aparte, Madrid: Imprenta de Eduardo Arias, 1915.

“Tetraarilhidracinas y radicales libres”, Asociación Española para el Progreso de las Ciencias, Congreso de Valladolid, Madrid: Imprenta de Fortanet, 1915.

“Sobre una nueva nueva Tetrarilhidracina”, Memoria doctoral. Verificados los ejercicios el 22 de abril de 1915, obtuvo la calificación de Sobresaliente.

“Sobre el ácido abietínico de la colofonia española”, en *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, año XIII, 1915, tomo XIII, pp. 176-179. Existe tirada aparte, Madrid: Imprenta de Eduardo Arias, 1915.

“Determinación del oximetilo en las creosotas de haya” (en colaboración con el Dr. Adolfo González), en *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, año XIII, 1915, tomo XIII, pp. 158-160. Existe tirada aparte, Madrid: Imprenta de Eduardo Arias, 1915.

“Über Platin in Spanien”, en *Chemiker=Zeitung*, 1916, Núm. 75, p. 545. Existe tirada aparte, Cöthen (Anhalt): Verlag der Chemiker=Zeitung Otto v. Halem, 1916.

“Sobre la constitución de la hidrazona del benzaldehido, en *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, año XVI, 1918, tomo XVI, pp. 707-718. Existe tirada aparte, Madrid: Imprenta de la Casa Editorial Bailly-Baillière, 1918.

“Sobre la constitució dels compostos diazoics alifàtics, en *Arxius del Institut de Ciències, E.C.*, año V, nº 4, 1917, pp. 195-213. Existe tirada aparte, Barcelona: 1917.

“Reacciones entre los compuestos diazoicos alifáticos y la difenilcetena”, en *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, año XVI, 1918, tomo XVI, pp. 611-624. Existe tirada aparte, Madrid: Imprenta de la Casa Editorial Bailly-Baillière, 1918.

“Sobre el concepto de radical en Química orgánica”, en *Ibérica. El progreso de las ciencias y de sus aplicaciones*, [ ...], 1916.

“Notas sobre la fabricación del ácido cítrico”, en *Ibérica. El progreso de las ciencias y de sus aplicaciones*, 21 de septiembre de 1918, año V, tomo 2º, vol. IX, nº 244, pp. 169-171.

“La fabricación del ácido sulfúrico por el método de las torres” (Conferencia leída en la Sociedad Española de Física y Química el 10 de mayo de 1924), en *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, t. XXII, p. 287, 1924. Existe tirada aparte, sin pie de imprenta.

“La fabricación del ácido sulfúrico sin torres ni cámaras. Contribución al estudio del ácido sulfúrico”, en *Química e Industria. Revista Técnico-Industrial*, [ ...], Barcelona: Órgano de la Cámara Nacional de Industrias Químicas, [ ...]1925 [ ...].

“Bibliografía: A propósito de una crítica”, en *Química e Industria. Revista Técnico-Industrial*, año VI, núm. 60, Barcelona: Órgano de la Cámara Nacional de Industrias Químicas, enero de 1929, pp. 9-11.

“Constitució de la cel·lulosa i dels polímers superiors”, en *Ciència. Revista catalana de ciència i tecnologia*, año IV, núm. 30, abril de 1929, pp. 665-674. Existe tirada aparte, Barcelona: Ciència, MCMXXIX.

“Les idees de Staudinger sobre la constitució del cautxú”, en *Ciència. Revista catalana de ciència i tecnologia*, año VII, vol. VII, núm. 46, 20 de juliol de 1932, pp. 3-12. Existe tirada aparte, Barcelona: Ciència, MCMXXXII.

## B. TRADUCCIONES

Las traducciones de trabajos científicos publicadas en *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, *Ciència*, *Química e Industria*, *Ibérica* y otras revistas son muy numerosas. Aquí se consignan solamente algunas de ellas, principalmente las que han sido publicadas en forma de libro.

*Recetario químico popular*, publicado por los colaboradores de la “Chemisch-Technischen Bibliothek” bajo la dirección del Dr. J. Bersch, traducido de la tercera edición alemana, Barcelona: Manuel Marín, Editor, 1927; 900 páginas.

*Enciclopedia de Química Industrial*, dirigida por el Dr. Fritz Ullmann. Versión del alemán bajo la dirección del Dr. José Estalella, 14 vols. En el prólogo del tomo XIV y último se consigna la colaboración de J.S.B. en muchos de los artículos de esta obra. Barcelona: Gustavo Gili, editor.

Fritz Ephraïm, *Química inorgánica*, Barcelona: Manuel Marín, editor, 1928; XV-832 páginas. Segunda edición española, traducida de la quinta edición alemana por el Dr. José Sureda Blanes. Barcelona: Manuel Marín, editor, 1940; XVI-926 páginas.

“La química dels àcids biliars” (Conferencia leída por Heinrich O. Wieland el 13 de diciembre de 1928, al recibir el premio Nobel), traducción de Josep Sureda Blanes, en *Ciència. Revista catalana de ciència i tecnologia*, año IV, núm 30, abril de 1929, pp. 774-784.

“En el centenari d’August Kekulé” (Conferencia leída por Heinrich O. Wieland, el 6 de septiembre de 1929), traducción de Josep Sureda Blanes,

en *Ciència. Revista catalana de ciència i tecnologia*, año IV, núm 32, julio-agosto de 1929, pp. 56-62.

H. Spomer, “Los espectros de las moléculas y su aplicación a los problemas químicos” (Nueve conferencias pronunciadas en el Instituto Nacional de Física y Química en diciembre de 1934), en *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, pp. 167-181, 222-238, 275-291 y 343-362.

H.G. Grimm, *Química y estructura atómica. Átomos, moléculas y enlaces químicos*, Madrid: Signo, 1936; 102 páginas.

Kurt Brandernburger, *La era de las materias plásticas artificiales*, Barcelona: Manuel Marín, editor, 1942.

W. Greiling, *La Química conquista al mundo*, Barcelona: 1942.

W. Kordatzki, *Manual para la medida práctica del pH*, Barcelona: 1942.

K. Winnacker y E. Weintgaertner, *Tecnología química*, tomo I, Barcelona: 1944; tomo II, Barcelona: 1954.

## ENSAYOS DE CREACIÓN LITERARIA:

### A. DIVULGACIÓN CIENTÍFICA Y CULTURAL

*El poeta pagés Frédéric Mistral*, Artà: 1930.

“Mahatma Gandhi” (Conferencia dada en la “Associació per la Cultura de Mallorca” el día 21 de enero de 1931), en *La Nostra Terra. Revista mensual de Literatura, Art i Ciències*, Mallorca: año IV, febrero de 1931, núm 38, pp. 90-105, y mayo de 1931, núm 41, pp. 165-177. Existe tirada aparte, Ciutat de Mallorca: “La Nostra Terra”, MCMXXXI.

“Goethe y la Química” (Conferencia dada en el paraninfo de la Universidad de Oviedo el 10 de diciembre de 1932), publicada en catalán en *La Nostra Terra. Revista mensual de Literatura, Art i Ciències*, Mallorca: año VI, marzo de 1933, núm 63, pp. 89-105. Existe tirada aparte, Palma de Mallorca: Imprenta de Francesc Soler, 1933. Publicado posteriormente en *La creació científica, op. cit.*, 1963; pp. 47-78.

“La creació científica” (Conferencia dada en la “Associació per la Cultura de Mallorca” el 7 de diciembre de 1933), en *La Nostra Terra. Revista mensual de Literatura, Art i Ciències*. Mallorca: año VI, octubre de 1933, núm. 70, pp. 450-470. Existe tirada aparte, Palma de Mallorca: Imprenta de Francesc Soler, 1933. Publicado posteriormente en *La creació científica, op. cit.*, 1963; pp. 7-46.

“De l’ambient científic”, en *La Nostra Terra. Revista mensual de Literatura, Art i Ciències*, Mallorca: año VII, marzo de 1934, núm. 75, pp. 103-108, y abril de 1934, núm. 76, pp. 133-136. Existe tirada aparte, Ciutat de Mallorca: “La Nostra Terra”, MCMXXXIV.

“La técnica química en el siglo XX” (Conferencia inaugural del cursillo que, con este título, se dió en la Universidad Internacional de Verano de Santander), en *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, t. XXXII, pp. 478-492, 1934. Existe tirada aparte, sin pie de imprenta. Un resumen de este curso se publicó en: Ministerio de Instrucción Pública y Bellas Artes–Patronato de la Universidad Internacional de Verano de Santander, *La Universidad Internacional de Verano de Santander. Resumen de sus trabajos. 1933-1934*, Madrid: 1935, pp. 93-101 (serie de cuatro conferencias).

“Bajo de un árbol, cerca de una bella fuente”, en *Brisas*, junio de 1936.

“Santa Maria de Ripoll i el Pi dels Moncades”, en *Studia. Revista Mensual*, año VIII, núm. 85, Palma de Mallorca: julio de 1936.

“El libro de Celia Viñas”, en *Revista*, publicación mensual del “Círculo de Bellas Artes” de Palma de Mallorca, año IV (1947).

“Los retratos contemporáneos de Beethoven”, en *Revista*, publicación mensual del “Círculo de Bellas Artes” de Palma de Mallorca, años V (1948) y VI (1949).

“Un comentario en el centenario de Orfila” (Leído en la Hermandad de los Santos Médicos Cosme y Damián de Palma de Mallorca el 19 de abril de 1953), Palma de Mallorca: sin pie de imprenta, 1953. Publicado con el título “En el centenari d’Orfila” en *La creació científica, op. cit.*, 1963; pp. 111-184.

*Química de la goma de garrofín* (Discurso de ingreso en la Real Academia de Medicina y Cirugía de Palma de Mallorca), Palma de Mallorca: 1954.

“Santueri”, en *Orientación Mediterránea*, invierno 1954.

“Castell del Rei. Una reliquia de nuestro pasado mediterráneo”, en *Orientación Mediterránea*, primavera 1955.

“El castillo de Bellver”, en *Orientación Mediterránea*, invierno 1955-1956.

“Los grandes artistas: Pedro Blanes Viale”, en *Orientación Mediterránea*, verano-otoño 1956.

“Chopin en Mallorca”, en *Revista Shell* (Caracas, Venezuela), año 6, nº 24, septiembre 1957, pp. 62-67.

*Mallorca i la tradició tècnica - (Assaig de vulgarització)*, Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca “Les Illes d’Or”, vol. 70, 1958, 118 páginas. Reeditado por el Consell Insular de Mallorca en su “Biblioteca Bàsica de Mallorca”, vol. 36, (pról. de Antoni Contreras y Jesús García), Mallorca: Editorial Moll, 1990; 136 páginas.

*Las Academias Médicas de Mallorca (1788-1831)* (Texto, algo aumentado, de la conferencia pronunciada el 6 de noviembre de 1959 en la “Real Academia de Medicina y Cirugía” de Palma), Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1960; 64 páginas.

*Estado sanitario de la payesía mallorquina a fines del siglo XVIII* (Tirada aparte del Discurso leído en la sesión inaugural celebrada por la Real Academia de Medicina y Cirugía de Palma de Mallorca el día 26 de enero de 1961), Palma de Mallorca: sin pie de imprenta, 1961; 28 páginas.

“The High Seas”, traducción del capítulo de *Mallorca i la tradició tècnica*, *op. cit.*, titulado “Mar alta”, publicada en la antología *Stories of Majorca* por Jehane West y Molly Mackenzie, pp. 168-181, Mallorca: Gráficas Miramar, 1961; 181 páginas.

*La creació científica*, Palma de Mallorca: Editorial Moll. Biblioteca “Les Illes d’Or”, vol. 83, 1963; 184 páginas.

*Orfila i la seva època. 1787-1819*, Barcelona: Edicions 62, “Cara i creu, 15”, 1969; 206 páginas.

*Ramon Llull i l'origen de la cartografia mallorquina*, Barcelona: Rafael Dalmau, Editor, "Episodis de la Història", 1969; 72 pàgines.

"El Mapamundi mallorquí de 1375", en *Revista Balear*, Año X, núms. 40 y 41, 1975. Existe separata de "Revista Balear", 1975; 8 pàgines.

#### B. MALLORCA: PAISAJES Y PERSONAJES

*El paisatge d'Artà*, 1932. Hay una segunda edición de Homenaje al Autor, con un prólogo de Lluís Ripoll, Palma de Mallorca: Imprenta Mn. Alcover, 1961; 159 pàgines. Existe además una edición facsímil patrocinada por la Universitat de les Illes Balears y el Ajuntament d'Artà, con una presentación por Francesc J. Díaz de Castro, Palma: imprenta Jorvich, SL., 1994; XI-159 pàgines.

"Directrices estéticas de Guillermo Forteza (1892-1943)", en *Revista de Ideas Estéticas*, núm. 10, abril-mayo-junio 1945, págs. 217-230. Existe separata, sin pie de imprenta, Madrid: 1945.

*Jovellanos en Bellver* (Ensayo escrito por encargo de la "Sociedad Arqueológica Luliana" para conmemorar el II Centenario del nacimiento de Jovellanos y leído, en parte, en el acto celebrado en el Castillo de Bellver el día 22 de abril de 1945), Mallorca: Imp. Vda. Fco. Soler, 1947; 187 pàgines.

*En l'aniversari de Miquel Costa i Llobera*, edición de 50 ejemplares no puestos a la venta, Palma de Mallorca: Imp. Mossèn Alcover, 1948; 76 pàgines. Existe una segunda edición con el título *Entorn de Miquel Costa i Llobera*, Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca "Les Illes d'Or", vol. 157, 1999; 99 pàgines.

*Chopin a Mallorca*, Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca "Les Illes d'Or", vol. 60, 1954; 120 pàgines.

*El castillo de Alaró*, Palma de Mallorca: 1957.

*Els Hostes. Dos savis de Heidelberg*, Artà: Imprenta "La Activitat", 1960; 40 pàgines.

*El poeta d'Artà*, Artà: Imprenta de Guillem Bujosa, 1961; 38 pàgines.

*Els Hostes. Un polonès exilat*, Artà: Imprenta de Guillem Bujosa, 1962; 37 pàgines.

*Els Hostes. Ole Bull*, Artà: Imprenta de Guillem Bujosa, 1963; 73 pàgines.

*Els Hostes. Pau Piferrer*, Artà: Sin pie de imprenta, 1964; 90 pàgines.

*Pagesos i poetes. L'infant que serà poeta* (Conferència leída en el Ayuntamiento de Llucmajor, el día 29 de enero de 1963), Artà: Imprenta de Guillem Bujosa, 1965; 105 pàgines.

*Pau Piferrer a Mallorca*, Barcelona: Rafael Dalmau, Editor, "Episodis de la Història", 1966; 64 pàgines.

*Sant Ignasi i Jeroni Nadal*, Barcelona: Rafael Dalmau, Editor, "Episodis de la Història", 1968; 64 pàgines.

*Petites històries* (pról. de Josep Maria Llopart), Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca "Les Illes d'Or", t. 101, 1971; 141 pàgines. Reeditado por el Consell Insular de Mallorca en su "Biblioteca Bàsica de Mallorca", vol.12, Palma de Mallorca: Editorial Moll, 1990; 141 pàgines.

*Mallorquins d'ahir*, Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca "Les Illes d'Or", vol. 110, 1974;165 pàgines.

*Històries aldanes*, Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca "Raixa", vol. 109, 1976; 135 pàgines.

*Aprenentatge i romiatges del jove Miquel Costa*, Palma de Mallorca: Editorial Moll, Biblioteca "Les Illes d'Or", vol. 125, 1980; 187 pàgines.

"Costa i Llobera i Verdaguer", en *Randa. Homenatge a Francesc de B. Moll*, núm. 10/2, pp. 117-129, 1980. Existe separata, Barcelona: Curial, 1980.

"Un moment de la nostra història literària", Institut d'Estudis Baleàrics, *Estudis Baleàrics*, vol. 12, marzo 1984, pp. 131-136.

### C. CREACIÓ LITERARIA

*La Princesa que tenia el rellotge aturat*, rondalla, Artà (Mallorca): sin pie de imprenta, MCMXXX.

“Somni i despertar”, en *Almanac de les Lletres*, año XII, “Associació per la Cultura de Mallorca”, pp. 68-74, Sóller: Imprenta Joan Marquès Arbona, 1932.

“L'exemple de Thamyris”, en *Almanac de les Lletres*, año XIV, “Associació per la Cultura de Mallorca”, pp. 83-86, Sóller: Imprenta Joan Marquès Arbona, 1934.

“Solitud creadora”, en *Almanac de les Lletres*, año XV, “Associació per la Cultura de Mallorca”, pp. 58-60, Sóller: Imprenta Joan Marquès Arbona, 1935.

“L'epistolari del poeta ignorat (Fragment)”, en *Sóller*, número extraordinario Bodas de Oro, jueves 11 de julio de 1935, p. 56.

“La darrera facècia”, en *Almanac de les Lletres*, Año XV, “Associació per la Cultura de Mallorca”, pp.7-13, Sóller: Imprenta Joan Marquès Arbona, 1936.

“Conflicte bèl·lic”, cuento publicado en la obra colectiva *Recull de contes balears*, pp. 103-115, Barcelona: Albertí, Editor, “Nova Col·lecció Lletres”, nº 20, 1956; 200 páginas.

“Primer descobriment de l'Orinoco”, *Els autors de l'ocell de paper*, núm. 13, Barcelona: Editex, 1957.

#### D. TRADUCCIONES

Francis Jammes, “El meu testament” (trad. Josep Sureda i Blanes), en *La Nostra Terra. Revista mensual de Literatura, Art i Ciències*, Mallorca: any VI, agosto-septiembre de 1933, núms. 68-69, pp. 354-357.

Carlos A. Willemsen, *Ocaso del Reino de Mallorca y extinción de la dinastía mallorquina* (trad. José Sureda Blanes), edición del Excmo. Ayuntamiento de Palma, Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1955; 75 páginas.

Archiduque Luis Salvador, *Carros y coches de antaño* (trad. José Sureda Blanes) [...]: 1955.

Archiduque Luis Salvador, *Catalina Homar* (trad. José Sureda Blanes; comentario inicial de Luis Ripoll), Palma de Mallorca: “Panorama Balear”, Colección Siurell, 1965; 95 páginas.

Archiduque Luis Salvador, *Las Baleares descritas por la palabra y el grabado*:

Tomo I: *La Ciudad de Palma* (Título de la edición original: *Die Stadt Palma*, Leipzig: 1882. Traducción del alemán por José Sureda Blanes). Primera edición en castellano de homenaje al autor realizada por encargo y a expensas del Excmo. Ayuntamiento de Palma, Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1954; 312 páginas. Segunda edición facsímil de la primera realizada en castellano, Palma de Mallorca: Luis Ripoll, editor, 1981; 316 páginas.

Tomo II: *Costumbres de los mallorquines. (Artesanía y Folklore)* (El contenido de este volumen forma parte del tomo II y tomo III (segunda mitad) de *Die Balearen in Wort und Bild Geschildert*. Traducción del alemán por José Sureda Blanes. Prólogo del traductor). Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1955; 202 páginas. Segunda edición facsímil exacto de la primera edición en castellano, Palma de Mallorca: Luis Ripoll, editor, 1985; 205 páginas. Existe otra edición facsímil (pról. de Joan Bestard), Barcelona: José J. de Olañeta, editor, "Archivo de tradiciones populares, 12", 1981; 202 páginas.

Tomo III: *Los pueblos de Mallorca: El estribo norte de la Sierra y sus cumbres* (El contenido de este volumen -bajo el título "Der nördliche Abhang der Sierra und ihre Höhen"- forma parte del tomo V, primera mitad, de *Die Balearen in Wort und Bild Geschildert*. Traducción del alemán por José Sureda Blanes. Prólogo del traductor). Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1955; 213 páginas.

Tomo IV: *Los pueblos de Mallorca: El sudeste y centro de la isla* (El contenido de este volumen forma parte del tomo V, primera mitad, y del tomo V, segunda mitad, de *Die Balearen in Wort und Bild Geschildert*. Capítulos titulados: "Die carretera von Inca Alcudia"; "Der östliche Teil der Insel"; "Das südöstliche Hügelland"; "Manacor und das Zentrum der Insel". Traducción del alemán por José Sureda Blanes. Prólogo del traductor: "Vocación viajera del Archiduque"). Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1956; 141 páginas.

Tomo V: *La Costa de Mallorca* (El contenido de este volumen forma parte del tomo V, segunda mitad, de *Die Balearen in Wort und Bild Geschildert*. Capítulos titulados: "Die Küste der Insel"; "Die Insel Cabrera". Traducción del alemán por José Sureda Blanes. Prólogo del traductor: "El

mar y la ribera de Mallorca”). Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1957; [ ...] páginas.

Tomo VI: *Los pueblos de Mallorca: El estribo sur de la Sierra y sus desfiladeros* (El contenido de este volumen forma parte del tomo V, primera mitad, de *Die Balearen in Wort und Bild Geschildert*. Capítulos titulados: “Die Südlichen Lehnen der Gebirgs Kette und ihre Pässe”; “Die Carretera von Inca Alcudia”. Traducción del alemán por José Sureda Blanes. Prólogo del traductor: “De la payesía”). Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1958; [ ...] páginas.

Tomo VII: *Los pueblos de Mallorca: La parte meridional de la isla* (El contenido de este volumen forma parte del Tomo V, primera mitad, y del mismo tomo, segunda mitad, de *Die Balearen in Wort und Bild Geschildert*. Capítulos titulados: “Das Südwestliche Hügelland”; “Die Carretera de Manacor”; “Der Südliche Teil der Insel”; “Die Eisenbahnen”. Traducción del alemán por José Sureda Blanes. Prólogo del traductor: “Calveros y garrigas”). Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1958; [ ...] páginas.

Tomo VIII: *Mallorca agrícola (Primera mitad)* (El contenido de este volumen forma parte del tomo III, primera mitad, de *Die Balearen in Wort und Bild Geschildert*. Traducción del alemán por José Sureda Blanes. Prólogo del traductor: “Los amigos del archiduque” [I]). Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1959; 174 páginas.

Tomo IX: *Mallorca agrícola (Segunda mitad)* (El contenido de este volumen forma parte del tomo III, primera mitad, de *Die Balearen in Wort und Bild Geschildert*. Traducción del alemán por José Sureda Blanes. Prólogo del traductor: “Los amigos del archiduque” [II]). Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1960; 167 páginas.

Tomo X: *De la caza, pesca y navegación* (El contenido de este volumen forma parte del tomo III, segunda mitad, de *Die Balearen in Wort und Bild Geschildert*. Traducción del alemán por José Sureda Blanes. Prólogo del traductor). Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1962; 193 páginas.

Tomo XI: *Mallorca. Parte General* (El contenido de este volumen forma parte del tomo II y tomo III, primera mitad, de *Die Balearen in Wort und Bild Geschildert*. Traducción del alemán por José Sureda Blanes. Prólogo del traductor). Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1963; 166 páginas.

Tomo XII: *La cultura* (El contenido de este volumen forma parte del tomo II de *Die Balearen in Wort und Bild Geschildert*. Traducción del alemán por José Sureda Blanes. Prólogo del traductor). Palma de Mallorca: Imprenta Mossèn Alcover, 1965; 204 páginas.

---

No se han incluido en la bibliografía los artículos ni otras colaboraciones, incluidas las traducciones, publicadas en periódicos como *El Día*, *La Almudaina*, *Correo de Mallorca*, *Diario de Mallorca*, *El Universal* (Caracas, Venezuela), *Sóller*, *Llevant* o *Bellpuig* (los dos últimos de Artà)

## TAULA

---

|  |     |
|--|-----|
| Pròleg .....   | 7   |
| Les publicacions químiques de Josep Sureda Blanes .....                  | 9   |
| Josep Sureda Blanes, científic i humanista:<br>un apunte biogràfic ..... | 11  |
| Contribución al estudio de las uniones dobles .....                      | 29  |
| Über platin in Spanien .....   | 41  |
| Sobre platí a Espanya .....  | 47  |
| El concepto de radical en química orgánica .....                         | 51  |
| Sobre la constitució dels compostos diazoics alifàtics .....             | 57  |
| Sobre la constitución de la hidrazona del benzaldehido .....             | 79  |
| La fabricación del ácido cítrico .....                                   | 91  |
| Constitució de la cel·lulosa i dels polimers superiors .....             | 97  |
| Les idees de Staudinger sobre la constitució .....                       | 107 |
| Bibliografia .....   | 117 |



AQUESTA PRIMERA EDICIÓ  
D'ANTOLOGIA CIENTÍFICA,  
ORIGINAL DE JOSEP SUREDA  
BLANES, CONSTITUEIX EL TERCER  
VOLUM DE LA COL·LECCIÓ

LA CIÈNCIA  
A LES ILLES BALEARS

S'ACABÀ D'ESTAMPAR A LA  
CIUTAT DE PALMA (MALLORCA),  
DIA 14 D'ABRIL DE MMIII,  
ANIVERSARI DE LA PROCLAMACIÓ  
DE LA II REPÚBLICA ESPANYOLA.

LAVS DEO





## LA CIÈNCIA A LES ILLES BALEARS

1. Rafael de Buen y Lozano. *Estudio batitológico de la bahía de Palma de Mallorca.*
2. Eusebio Estada. *La Ciudad de Palma.*
3. Josep Sureda Blanes. *Antologia Científica.*

**L**a vida de Josep Sureda Blanes està lligada al desenvolupament de la Química dels primers trenta anys del segle XX, abans del seu pas a la indústria.

Per remarcar aquest fet es reediten alguns dels seus treballs d'investigació més significatius.

El primer d'aquests treballs, “Contribución al estudio de las uniones dobles” —*Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, vol. 10 p. 233 (1912)— es planteja la hidrogenació de dobles enllaços C=C emprant diversos catalitzadors, com per exemple el metall platí finament dividit. Aquest treball és part de la seva tesi doctoral, que fou dirigida pel republicà Antonio Medinaveitia catedràtic de Química Orgànica de la Universitat Central (que també va dirigir la tesi d'un altre il·lustre químic mallorquí, Ignasi Ribas(1901-1996)).

Un altre grup de publicacions té a veure amb la relació amb el premi Nobel Heinrich Wieland(1877-1957) (premi Nobel 1927 per les recerques sobre àcids biliars) i les seves estades a Alemanya. D'aquesta etapa hem seleccionat l'article “Über Platin in Spanien”, publicat al prestigiós *Chemiker Zeitung* l'any 1916, on es planteja la possibilitat, a partir d'informacions prèvies, de trobar bones menes del metall platí a Espanya que permetin l'explotació d'aquest mineral. Un article on es veu l'empremta de Wieland en la seva formació és el publicat a la revista *Ibérica* l'any 1916 sobre el concepte de radical en Química Orgànica, on fa una revisió exhaustiva de les idees del seu temps. (De la presentació del Dr. Àngel Terrón)



**GOVERN DE LES ILLES BALEARS**

Conselleria d'Innovació i Energia

