

## Tesis Doctoral

# Algunas notas sobre la crioscopía de la orina desde el punto de vista analítico

Gatti, Julio J.

1902

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Gatti, Julio J.. (1902). Algunas notas sobre la crioscopía de la orina desde el punto de vista analítico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n0044\\_Gatti](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n0044_Gatti)

**Cita tipo Chicago:**

Gatti, Julio J.. "Algunas notas sobre la crioscopía de la orina desde el punto de vista analítico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1902.  
[http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n0044\\_Gatti](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n0044_Gatti)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

---

ALGUNAS NOTAS

SOBRE

LA CRIOSCOPIA DE LA ORINA

DESDE EL PUNTO DE VISTA ANALÍTICO

---

TESIS

Presentada á la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales para optar al grado

DE

Doctor en Química

POR EL EX-ALUMNO

JULIO J. GATTI

FARMACÉUTICO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS MÉDICAS DE BUENOS AIRES

QUÍMICO DE LA OFICINA QUÍMICA NACIONAL



*Tesis: 44*

BUENOS AIRES

Imp. de Alberto Monkes, Lima 456

1902

*tesis 44*

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

DECANO

Ingeniero LUIS A. HUERGO

VICE DECANO

Doclor MANUEL B. BAHIA

DELEGADOS AL CONSEJO SUPERIOR UNIVERSITARIO

Decano Ing. LUIS A. HUERGO | Dr. IDELFONSO P. RAMOS MEJIA  
Dr. RAFAEL RUIZ DE LOS LLANOS | Suplente Dr. Juan J. J. KYLE

ACADÉMICOS HONORARIOS

Ingeniero EMILIO ROSETTI | Ingeniero JORGE COQUET  
Ingeniero FRANCISCO LAVALLE |

ACADÉMICOS TITULARES

Ing. Luis A. Huergo	Dr. Atanasio Quiroga.
Ing. Guillermo White.	Dr. Idefonso P. Ramos Mejia
Ing. Santiago Brian.	Ing. Juan Pirovano.
Dr. Rafael Ruiz de los Llanos	Ing. Otto Krause.
Dr. Juan J. J. Kyle.	Ing. Juan F. Sarhy.
Dr. Carlos M. Morales.	Dr. E. L. Holmberg.
Dr. Manuel B. Bahia.	Ing. Emilio Palacio.
Ing. Eduardo Aguirre.	

SECRETARIO

Ingeniero PEDRO J. CONTI

## PROFESORES TITULARES

---

Complementos de Aritmética y Álgebra	Dr. Marcial R. Candiotti
Trigonometría y Complementos de Geometría.....	Ing. José S. Sarhy
Complementos de Física y manipulaciones .....	Dr. Manuel B. Bahía
Complementos de Química.. .....	Dr. Juan J. J. Kyle
Dibujo lineal y á mano levantada....	Ing. Carlos Paquet
Álgebra Superior y Geometría Analítica.....	Ing. Carlos D. Duncan
Geometría Proyectiva y Descriptiva.	Ing. Juan F. Sarhy
Cálculo infinitesimal (1er. Curso)....	Dr. Ildefonso P. Ramos Mejía
Química Analítica y aplicada.....	Dr. Atanasio Quiroga
Construcción de Casas.....	Ing. Juan Rospide
Dibujo de lavado de planos.....	Ing. Armando Romero
Cálculo infinitesimal (2° curso)....	Dr. Ildefonso P. Ramos Mejía
Estática Gráfica.....	Ing. Eduardo Becher
Geometría Descriptiva Aplicada.....	Ing. Lorenzo Amespil
Topografía.. .....	Ing. Emilio Palacio
Dibujo de ornato.....	Don José Carmignani
Caminos ordinarios y ensayos de materiales.....	Ing. Emilio Palacio
Mecánica .....	Dr. Carlos M. Morales
Resistencia de Materiales.....	Ing. Manuel Iturbe
Mineralogía y Geología.....	Ing. Eduardo Aguirre
Arquitectura.....	Ing. Horacio Pereyra
Construcciones de mampostería.....	Ing. Vicente Castro
Tecnología del calor.....	Ing. Eduardo Aguirre
Hidráulica.....	Ing. Julian Romero
Geodesia.....	Dr. Manuel B. Bahía
Teoría de los Mecanismos.....	Ing. Otto Krause
Arquitectura .....	Ing. Pablo Hary
Teoría de la Elasticidad.....	Ing. Jorge Duclout
Electrotécnica.....	Dr. Manuel B. Bahía
Construcciones de Máquinas .....	Ing. Otto Krause
Arquitectura.....	Ing. Eduardo M. Lantús
Construcciones de Arquitectura.....	Ing. Domingo Selva
Geometría Descriptiva para Arquitectos .....	Ing. Mariano Cardoso
Puertos, Canales, etc.....	Ing. Emilio Candiani
Ferrocarriles.....	Ing. Alberto Schneidewind
Botánica y Zoología.....	Dr. Eduardo L. Holmberg
Química Orgánica.....	Dr. Francisco Bosqué y Reyes
Tecnología Mecánica.....	Ing. Otto Krause
Arquitectura.....	Arq. Alejandro Christophersen
Dibujo de Figura.....	Don Ernesto de la Cárcova
Modelado.....	Don Torcuato Tasso
Proyectos.....	Ing. Mauricio Durrieu
Construcciones de puentes y techos.	Ing. Fernando Segovia

---

## PROFESORES SUSTITUTOS

Complementos de Aritmética y Álgebra.....	Ing. Juan de la Cruz Puig
Trigonometría y Complementos de Geometría .....	Ing. Francisco Alric
Complementos de Física y manipulaciones.....	Agrimensor Cristóbal Hicken
Complementos de Química.....	Doctores { Francisco P. Lavalle Enr. Herrero Ducloux
Dibujo lineal y á mano levantada. ....	Ing. Alfredo Olivieri
Álgebra Superior y Geometría Analítica.....	Ing. Ignacio Aztiria
Geometría Proyectiva y Descriptiva...	Ing. Juan Rospide
Cálculo infinitesimal (ter. Curso)....	Ing. Octavio S. Pico
Química Analítica y Aplicada.....	Doctores { Franc. Bosqué y Reyes Enrique Fynn Miguel Puiggari
Construcción de casas.....	Ing. Mauricio Durrieu
Dibujo de lavado de planos.....	Ing. Alfredo J. Orfila
Cálculo infinitesimal (2° Curso).....	Ing. Octavio S. Pico
Estática Gráfica.....	Ing. Carlos Wauters
Geometría Descriptiva y Aplicada....	Ing. Horacio Pereyra
Topografía.....	.....
Caminos ordinarios y ensayos de materiales .....	Ing. Eugenio Sarrabayrouse
Mecánica .....	Ing. Manuel A. Vila
Resistencia de Materiales.....	Ing. Julio Labarthe
Mineralogía y Geología.....	.....
Construcciones de mampostería.....	Ingenieros { Carlos Wauters S. Velazco Lugones
Tecnología del calor.....	.....
Hidráulica.....	Ing. Tomás González Roura
Geodesia .....	Ing. Luis Dellepiane
Teoría de los Mecanismos.....	Ing. Claro C. Dassen
Tecnología Mecánica.....	.....
Teoría de la Elasticidad.....	Ing. Eduardo Latzina
Electrotécnica.....	Ing. { Mauricio Durrieu Dr. Marcial R. Candiotti
Construcciones de máquinas.....	Ing. Sebastian Ghigliazza
Construcciones de puentes y techos....	Ing. Agustín Mercau
Puertos, Canales, etc .....	Ing. Sebastian Ghigliazza
Ferrocarriles .....	Ing. Arturo M. Lugones
Botánica y Zoología.....	Dr. Angel Gallardo
Química Orgánica .....	Don Luis Ruiz Huidobro

PADRINO DE TESIS

Académico Titular

**Dr. Atanasio Quiroga**

# A mis padres

Testimonio de afecto

SEÑORES ACADÉMICOS:

SEÑORES PROFESORES:

Con el presente modestísimo ensayo, que tengo el honor de presentar á vuestra alta aprobación, termino mi ya larga vida universitaria, para comenzar el camino de la profesional, en la que se pone á prueba la solidez de los conocimientos adquiridos, en la que el egresado puede dar sus óptimos frutos.

Consciente de los deberes que me impone el título honroso á que aspiro, prometo hacer en todo momento el honor que se merecen á las enseñanzas que de vuestros labios he escuchado y á los consejos que de vosotros he recibido.

Al doctor Atanasio Quiroga, mi distinguido profesor de muchos años, agradezco sinceramente el alto honor que me hace al acompañarme en este momento.

La elección del tema que voy á bosquejar es debida á mi inclinación á los estudios de química biológica,



favorecida por mi paso en el laboratorio de la sala cuarta del Hospital de Clínicas.

De la crioscopía de la orina con fines exclusiva y directamente útiles á la medicina, método frecuentemente practicado hoy, ha nacido en mí la idea de observar las relaciones que aquel dato físico pudiera tener con el análisis general de la orina normal y patológica.

A ese punto de vista, único posible, dada la orientación de mis estudios, he dirigido mi trabajo.

En él he invertido una labor no despreciable, que someto confiado á vuestro alto criterio, con la esperanza que habréis de juzgarlo con benevolencia, tal como es: la obra de un principiante.

---

Agradezco aquí profundamente á los distinguidos profesores de nuestra Escuela de Medicina, los doctores Abel Ayerza y Horacio G. Piñero, las atenciones de que por parte de ellos he sido objeto con motivo de este trabajo. Al primero el, ofrecimiento de su excelente laboratorio; al segundo, el concurso valioso de su biblioteca.

## Crioscopía

### LEYES QUE RIGEN EL FENÓMENO.

Entre las leyes fundamentales de la solidificación de las soluciones, cuya cita reputo necesaria en el presente trabajo, desde que son el fundamento de algunos de sus capítulos, voy á considerar las siguientes:

*1ª Toda sustancia sólida, líquida ó gaseosa disuelta en un cuerpo definitivo líquido capaz de solidificarse, hace mermar el punto de solidificación de dicho líquido—(Raoult).*

La disminución de que trata esta ley es un hecho absolutamente general. Antes que Raoult la dictara, se había estudiado el fenómeno del retardo de la congelación tan sólo para las soluciones acuosas de las sales. Este sabio multiplicó las experiencias empleando como disolventes los ácidos fórmico y acético, la bencina, la nitro-bencina, el bromuro de

etileno, el fenol, el timol, la naftalina, etc., y como cuerpos disueltos más de doscientas substancias diferentes.

También empleó los cuerpos en fusión, como ser el nitrato de potasio, en el que disolvió nitrato sódico y viceversa; plomo fundido en el que hizo disolver pequeñas cantidades de zinc, estaño, antimonio, cobre, plata, etc.

En todos los casos invariablemente la adición del cuerpo capaz de disolverse tuvo por efecto hacer disminuir el punto de solidificación del disolvente.

*2ª Si el cuerpo disuelto existe inalterado en una solución acuosa, la disminución del punto de congelación es proporcional al peso de la substancia disuelta, contenida en 100 gramos de agua—(Blagden).*

Esta ley, tan atacada, no es rigurosamente exacta para todos los casos, como no son rigurosamente exactas no pocas leyes físicas admitidas sin observación. Su enunciado dió lugar á infinitas discusiones; para muchos físicos no es más que una posible aproximación de la verdad.

Rüdorff, en 1862, estableció que la ley de Blagden no se verifica, en general, más que para las soluciones salinas diluidas; las concentradas no la siguen.

Ponsot no admite su exactitud más que dentro de límites muy pequeños; bien es cierto, empero, que Ponsot no acepta la teoría de Arrhenius sobre la constitución íntima de las soluciones.

Volviendo á la ley de Blagden, diré que ella es, para las fecundas y sugestivas teorías modernas de la química-física, la ley fundamental de las soluciones; constituye una especie de postulado. Todos los desmentidos de la experiencia se explican, todas las diferencias anotadas encuentran una causa general plausible.

*3ª Al disolver una molécula ó una cantidad proporcional á los pesos moleculares de una substancia cualquiera, en una cantidad constante de agua, el punto de congelación del disolvente merma de una misma cantidad, cualquiera que sea la naturaleza de la sustancia disuelta—(Raoult).*

El haber introducido la noción de concentración molecular, en lugar de la concentración en gramos en el estudio de la congelación de las soluciones, entrevista ya por De Coppet es debido á Raoult.

Su resultado ha sido el de poner en evidencia esta verdad que *la acción ejercida por la substancia disuelta en la congelación del disolvente es una función molecular*. Se encuentra en crioscopía como también en tonometría y ósmosis, la importancia de este procedimiento de notación. Por de pronto, muchas de las incorrecciones de la ley de Blagden se explican recurriendo á este concepto.

*4ª Volúmenes iguales de soluciones isotónicas diversas contienen el mismo número de moléculas*

*ó fragmentos de moléculas y tienen por lo tanto el mismo punto de congelación—(Van t'Hoff).*

Esta ley, que complementa en cierto modo la anterior, tiene también, como ésta, un valor más general y se encuentran sus correlativas en el estudio de la ósmosis, de la tonometría, etc.

Según los estudios modernos, las propiedades osmóticas, crioscópicas, y tonométricas de las soluciones, es decir, sus propiedades físicas principales, están ligadas al número de las moléculas: no son específicas. Se les da el nombre de *propiedades aditivas ó coligativas*. Los fenómenos físicos que les corresponden de ninguna manera dependen de la especie particular del cuerpo que las pone en relieve; en general, ésta es la característica de los fenómenos físicos, pero en este caso particular hay algo más: dichos fenómenos físicos aditivos son independientes de la naturaleza, del cuerpo motivante, no solamente en cuanto á su naturaleza, pero también en cuanto á su tamaño; no dependen de ninguno de los parámetros físicos que dan la medida de los demás fenómenos, tales como el peso específico, el coeficiente de dilatación, el calor específico, etc., tan sólo dependen del número de partículas físicas que tiene el cuerpo para un espacio dado. Eso es, precisamente, lo que se observa al hacer el estudio de las propiedades generales de los gases: la presión, por ejemplo.

En cada caso experimental se deduce que para

cualquier gas el mismo número de moléculas al ocupar idéntico volumen produce una misma presión; la reducción de volumen en una proporción dada aumenta, en idéntica proporción, dicha presión. Eso demuestra que la presión de los gases no es una propiedad específica, sino aditiva; es una suma de efectos, en la que cada partícula tiene la misma parte independientemente de su naturaleza y tamaño. Tal es por lo menos, el espíritu del principio de Avogadro, para los gases: todo depende de la *concentración molecular*.

La analogía de las soluciones, teniendo en cuenta la diferencia entre soluciones electrolíticas y no electrolíticas y la distinción entre soluciones concentradas y diluidas y los gases, es aún mayor, á estar á los trabajos de Van t'Hoff; este sabio equipara la ley de las concentraciones á la ley de Mariotte y la de las temperaturas á las de Gay-Lussac y Regnault; admite como hecho primordial que la substancia disuelta existe en el agua al estado de gas ó de vapor; hace observar que generalmente el fenómeno de *disolución* acompaña ó más bien es seguido por otro fenómeno: el de fusión. *La disolución es un cambio de estado*; el sólido se hace líquido. Se trataría aquí de una *fusión húmeda* por oposición á la *fusión seca*: una fusión que se produce á baja temperatura, mientras que la seca se hace á una temperatura elevada.

El disolvente tiene por efecto el hacer disminuir el

punto de fusión, de liquefacción del cuerpo; produce el mismo resultado que se obtiene al calentar el cuerpo.

A medida que el disolvente disminuye en una solución hay que calentar cada vez más para obtener la disolución; en el límite hay que calentar precisamente hasta el punto de la fusión seca.

La teoría y la experiencia establecen, además, que el aumento de presión eleva el punto de fusión, é inversamente que la disminución de presión lo baja, y por consiguiente, la acción del disolvente, bajando el punto de fusión, equivale á una disminución de presión, y á la vez á una disminución de la fuerza que acerca las moléculas del cuerpo, de la fuerza de cohesión. La difusión hace llegar la substancia disuelta hasta los extremos límites del líquido; desde ese punto de vista, es un movimiento de transporte continuo y progresivo de las partículas del cuerpo, movimiento que es independiente del acto de la disolución y que, desde luego, no guarda con él relación de medida; la sacarosa, por ejemplo, es muy soluble y se difunde muy lentamente; el cloruro de sodio es menos soluble y se difunde rápidamente.

Si la disolución es una fusión, la difusión tiene las más grandes analogías con la vaporización. El cuerpo sufre una extensión casi ilimitada: sus partículas se separan cada vez más, diríase que sin límite.

Lo que distingue precisamente el estado sólido del estado líquido es la limitación del volumen, la conser-

vación del volumen á una temperatura constante. El estado gaseoso, por el contrario, está caracterizado por la ilimitación del volumen, el cual tiende á crecer continuamente, no teniendo otra valla que la capacidad del recipiente. Esa es la condición de la substancia que se difunde; su movimiento de difusión es la imagen de la expansión de un gas; ese movimiento es lento. Según Stephan y Graham un miligramo de Na Cl, en solución al 10 %, tarda para elevarse un metro verticalmente en el agua ó en una jalea cualquiera, 319 días; la misma cantidad de albúmina emplearía 14 años.

Otras consideraciones teóricas confirman aún más las concordancias entre las soluciones y los gases.

Un gas está constituido por partículas independientes muy alejadas para que actúe entre ellas la cohesión. Las leyes que se derivan de la teoría de los gases suponen que ningun vínculo une entre sí las moléculas. Si por el enfriamiento ó la compresión se obligan á las moléculas á acercarse y se establecen relaciones entre ellas, las propiedades características de los gases se hacen menos claras; en las cercanías del punto de liquefacción, las leyes de los gases no son las mismas; lo mismo sucede en las soluciones. Si una solución concentrada se halla en el estado de un gas comprimido próximo á su punto de licuación, las propiedades del estado de disolución tienen que ser necesariamente diferentes.



En general, se puede decir que la substancia está encerrada en el disolvente; cuanto más abundante es aquélla, más comprimida se encuentra, menos independientes son las moléculas, las que se encuentran entonces en un estado intermediario entre el líquido y el de gas perfecto. La posibilidad de un estado sólido queda excluida, porque el volumen es mayor que el del estado sólido á esa temperatura y del líquido á la temperatura de fusión: se trata, pues, de una transición entre el estado líquido y el gaseoso.

Por el contrario, una solución diluida está en la condición de un gas, de un vapor rarefacto lejano de su punto de licuación. De ahí que no se mire al solvente, sino como un medio de producir ó de permitir la expansión del cuerpo disuelto: hay que mirarlo, no ya como una *substancia*, sino como un *volumen*, como una *capacidad*, como un *espacio* propio á la extensión de la materia sólida.

La genial y sugestiva teoría que me he esforzado en transcribir claramente, ha sido refutada primero porque ella no da una imagen satisfactoria de la presión osmótica y luego en su esencia misma.

Reychler, partidario de la teoría que considera á los cuerpos disueltos en el estado líquido, basa especialmente sus objeciones en las acciones que tienen lugar entre algunos gases ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{AzH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,) y el disolvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

De admitirse la teoría de Reychler, volveríamos á

las explicaciones de Dutrochet, de Naegeli, de Pfeiffer, de De Vries, etc.

Según hemos visto, las propiedades principales de las soluciones ó casi todas ellas, dependen de la concentración molecular, y en ese concepto, se consideran la presión osmótica, el punto de congelación, el punto de ebullición, su tensión de vapor, su conductibilidad eléctrica, el grado de solubilidad que ellos determinan para algunos cuerpos y según Arrhenius, Ostwald y Nernst, el color, el poder rotatorio, los índices de refracción y hasta algunas propiedades químicas.

Se comprende, como es natural, que un principio tan general y de tanta transcendencia, sea aún muy discutido. Varios físicos lo aceptan como una verdad inconcusa; muchos otros, lo admiten tan sólo como una hipótesis fecunda.

Otras relaciones estudiadas cuidadosamente por Raoult son las que se refieren al valor de  $\Delta$  para con la naturaleza del disolvente y con la del cuerpo disuelto.

Encontró ese sabio que para un mismo disolvente (exceptuada el agua) todos los cuerpos sin excepción y en las soluciones acuosas todos los cuerpos no electrolíticos producen la misma merma molecular. Encontró, además, que la disminución de congelación, regular es sensiblemente independiente de la naturaleza del disolvente.

La ley que resume esas experiencias es la siguiente:  
*La depresión crioscópica es independiente de la naturaleza del cuerpo disuelto y del disolvente; no depende mas que del número de moléculas de esas substancias.*

Resumo aquí ahora con tanta mayor razón cuanto que en el curso de este trabajo he de volver sobre ella, la hipótesis de Swanthe Arrhenius sobre la naturaleza íntima de las soluciones, que explica acabadamente los aumentos experimentales que se observan en el valor de  $\Delta$  para muchas soluciones.

Según ella, las substancias electrolíticas (sales, bases y ácidos fuertes) se encuentran disociadas en sus pretendidas soluciones en iones ó radicales electropositivos y electronegativos, como se decía anteriormente, de manera que se encuentra aumentado el número de moléculas crioscópicamente activas, ya que cada ion deprime el punto de congelación en la misma medida que lo hace una molécula entera y cada una de estas últimas se separa en varios iones, dos por lo menos.

El grado de ionización está relacionado y es proporcional á la dilución y se admite que una molécula-gramo de substancia disuelta en un metro cúbico de agua está totalmente disociada; la ionización, empero, existe en soluciones mucho más concentradas (soluciones  $\frac{N}{10}$ ). Dentro de los límites extremos caben los diferentes grados de disociación

parcial relacionados con las diferentes concentraciones de las soluciones.

Por la presión osmótica ó por la conductibilidad eléctrica de una solución (en fisiología se usa sobre todo este medio (1)) se llega á conocer el grado de ionización de una solución.

La hipótesis de Arrhenius que explica también los raros casos de disminución en el valor de  $\Delta$  (el caso del sulfato de magnesio, por ejemplo), como condensaciones ó geminaciones moleculares; la hipótesis, decía, que no es aceptable, si se admite para el caso una acción variable, específica para cada cuerpo, contrariando así la generalidad de la ley molecular, ha sido objetada por Ponsot y Chroustchhoff; según ellos, por arbitraria en su aplicación y por no especificar el disolvente; en su lugar admiten esos autores otra por la que las propiedades de las soluciones no serían puramente aditivas; todas las moléculas dejarían de tener igual poder crioscópico, tonométrico y osmótico; las propiedades físicas no variarían precisamente de un cuerpo á otro; serían, empero, las mismas tan sólo para los cuerpos que pertenecieran á un mismo *grupo natural*, habiendo, sin embargo, indeterminación sobre el principio de ese agrupamiento natural.

---

(1) Ch. Achard—*Nouveaux procédés d'exploration—Leçons de pathologie generale*—Paris 1902.

Las soluciones tendrían así cada una un módulo ó coeficiente de acción variable, según la categoría de los cuerpos. Volveríamos, entonces, á la hipótesis de los coeficientes isotónicos de De Vries.

Otra ley que debo recordar aquí por su aplicación biológica es la llamada *ley de las mezclas*. Se ha visto, al tratar de una substancia única, que la merma del punto de congelación es proporcional al número de moléculas, ó mejor dicho, al de partículas activas y libres del cuerpo en solución. Según esa teoría, en una solución de varias substancias, la disminución debe ser proporcional al número total de partículas libres. La experiencia demuestra que eso es exacto, teniendo en cuenta para la verificación las posibles disociaciones y condensaciones moleculares.

La ley de las mezclas se enuncia de este modo:

*Cuando varios cuerpos que no ejercen acción química los unos sobre los otros se disuelven en un mismo líquido, la merma del punto de congelación es igual á la suma de las mermas que cada uno de los cuerpos produciría aisladamente si existiera sólo con su concentración propia.*

Hago notar aquí que esta ley es en un todo análoga á la de las mezclas de gases.

CONSIDERACIONES GENERALES

La congelación del agua en una solución exige un primer trabajo, á saber: la separación del cuerpo disuelto, del disolvente; el segundo es la congelación del agua. El cuerpo sólido, transparente, que se forma, es hielo puro. Sobre esta propiedad está basada la solidificación fraccionada como método de purificación de los líquidos.

La noción de la solidificación del disolvente puro en una solución se ha abierto camino con dificultad en la ciencia. Dufour en 1860 creía que se tratara de una mezcla. Guthrie en 1875 veía en el block sólido lo que él llamó un *crio hidrato*, es decir, una combinación de todo el hielo formado con una pequeña proporción de la sal. El análisis encuentra, es cierto, pequeñas cantidades de la sal; pero eso es debido á que los cristales de hielo han aprisionado entre sus laminillas, al formarse, pequeñas cantidades de la solución.

Hay un caso, uno solo, en que la sal se deposita al mismo tiempo que los cristales de hielo: eso sucede cuando la solución está saturada, ya sea que esa saturación exista desde el principio, ya

sea que ella sobrevenga con motivo de la separación progresiva de cantidades de agua destilada por medio de las congelaciones repetidas.

Cuando se enfría una solución saturada el agua se separa y se solidifica, dejando libre una parte del cuerpo disuelto, que en ese medio saturado se solidifica forzosamente; lo que se forma es, podría decirse, una mezcla sólida.

La concentración máxima de la solución se conserva, invariablemente, hasta la solidificación completa; y durante ese fenómeno, la temperatura se mantiene constante. Sobre este punto he de volver al tratar un capítulo posterior.

Sobre el fenómeno banal, por lo universalmente descrito, de la sobrefusión, nada diré. Más adelante hablo de él, porque, á mi ver, es de desearse que se presente siempre en las determinaciones crioscópicas de orina.

---

La ley clásica de la fijeza del punto de congelación, mientras dura la operación no es verdadera para las soluciones. Según lo ha demostrado Raoult, ella se aplica tan sólo á los cuerpos simples y á los compuestos definidos perfectamente puros; no se puede referir, por lo tanto, á las soluciones que en definitiva son mezclas de cuerpos. Durante la congelación la temperatura no es rigurosamente fija, sino

que varía y baja continuamente. No se puede, pues, hablar de *una* temperatura de congelación; se comprende, entonces, que no se trata de *una* congelación, sino de una serie de congelaciones sucesivas, que se hacen á temperaturas decrecientes.

Como se va separando agua en cada congelación parcial la solución se va concentrando cada vez más y de ahí que se observen puntos de congelación cada vez más bajos.

Existen, sin embargo, dos puntos fijos y de referencia en esa serie de temperaturas: ellos son el punto de congelación para la solución de la densidad inicial dada, marcado por la temperatura á la que aquélla *comienza* y la temperatura á la que la misma *acaba*. A esta última temperatura se le llama *punto criohidrático*.

A la primera, es decir, á la que corresponde al comienzo de la congelación, se le denomina punto de congelación verdadero, punto crioscópico ó  $\Delta$ .

Una definición más científica es esta: *el punto crioscópico es la temperatura á la cual la solución está en equilibrio con el hielo*.

Una consecuencia y una aplicación importantísima de estos estudios es la determinación de los pesos moleculares. También este dato es debido á Raoult. Rüdoff había observado que dividiendo la merma del termómetro, es decir, la diferencia de temperatura entre el punto de congelación de una solución y la



del solvente puro, por la concentración por ciento del líquido, se obtenía una cifra constante, que se llamó *coeficiente de merma*.

DeCoppet, haciendo entrar en los cálculos cantidades de sales proporcionales á sus pesos moleculares, observó que se obtenía otra cantidad sensiblemente constante, que llamó *merma molecular*.

Raoult, completando esos estudios, demostró que el punto de congelación de las soluciones podía aplicarse á la determinación de los pesos moleculares. Verdaderamente, el método es sencillo, fácil y bastante exacto.

Si se considera una solución que contiene  $C$  gramos del cuerpo cuyo peso molecular  $m$  se investiga, por cien gramos de disolvente, observando la merma  $\Delta$  del punto de congelación se tiene:

$$\Delta m = \Delta \frac{m}{C} \quad (1)$$

de donde:

$$m = \Delta m \frac{C}{\Delta} \quad (2)$$

en la que  $\Delta m$  representa precisamente la *merma molecular*. Esta es considerada constante para un mismo disolvente. El principio del método reposa precisamente sobre la noción dilucidada por DeCoppet.

Para las soluciones acuosas  $\Delta m=18,5$ . La fórmula (2) se convierte en:

$$m = 18,5 \frac{C}{\Delta} \quad (3)$$

Para las soluciones en ácido fórmico la cifra 18,5 es reemplazada por 29; para las acéticas por 39; para las bencénicas por 49, etc. Esas cifras son las de la merma molecular normal correspondientes á esos solventes.

La determinación del peso molecular por ese método sólo exige la investigación de  $\Delta$  correspondiente á la solución cuya concentración es  $C$ .

De los detalles de la operación nada diré aquí.

El uso de este método es frecuente en los laboratorios, no sólo en química orgánica sino también en la mineral.

Lo han usado Rooseboom, Paterno, Nasini, Gautier, Krüss, etc., y son sumamente interesantes sus estudios sobre las soluciones de Br, Io, O, S, y Ph.

Ramsay, Neville y otros lo han usado en el estudio de los metales y son dignos de nota los datos obtenidos sobre el Hg, el Cd y el Zn; diré de paso que todas esas experiencias sobre cuerpos inorgánicos vienen á confirmar la teoría de Van t'Hoff sobre las soluciones y que Raoult ha enunciado con tal motivo, aceptando la teoría cinética, que hace derivar la presión de los choques de las

moléculas contra la pared del continente, una ley absolutamente general que abarca todas las leyes de la tonometría, de la ósmosis y de la crioscopia, en que se admite que el cuerpo disuelto está realmente al estado gaseoso.

El método crioscópico sirve como control ó auxiliar de los otros métodos físicos de determinación y se concibe lo precioso que es en el caso en que el método de las densidades de vapor es inaplicable; su grado de precisión es aceptabilísimo.

Se ha usado para el caso de los hidratos de carbono especialmente. Van t'Hoff se ha servido de él en sus recientes y hermosos trabajos sobre los albuminoides.

En química mineral, sirve, además, en la determinación de la basicidad de los ácidos y en la determinación de la atomicidad de un metal.

Las aplicaciones biológicas del método se basan en el hecho de seguir considerando prácticamente verdadera la noción de que las soluciones equimoleculares son por eso mismo isoosmóticas, isotonométricas é isocrioscópicas para todas las temperaturas entre las que se producen los fenómenos vitales, mientras que en rigor no lo son en absoluto más que á la temperatura de congelación.

De querer estudiar la crioscopia con amplitud quedarían por ver muchas cuestiones que atañen al fenómeno, como ser *la merma molecular al origen*

ó de concentracion nula, los dos valores medios de  $\Delta$  para soluciones (no acuosas), cuya concentraci3n es nula, la ionizaci3n parcial del  $\text{IoNa}$  en soluciones alcoh3licas, etc; pero esas cuestiones ninguna aplicaci3n inmediata tienen por el momento al estudiar el fen3meno desde el punto de vista que exige el presente trabajo.

---

## Crioscopía clínica

La aplicación y el interés principal de la crioscopía aplicada á la clínica se basan en el hecho de poder conocer la concentración molecular de los líquidos orgánicos. Esa concentración tiene un papel importante, como se comprende, en los intercambios que tienen lugar en la intimidad de los tejidos, es decir, en los fenómenos de absorción, de nutrición, de trasudación y de secreción, tanto en estados normales como en anormales, desde que según los fisiólogos los líquidos orgánicos están sugetos también á las leyes físicas que hemos reseñado al tratar de las soluciones experimentales.

Al decir de los mismos especialistas funcionan en el organismo filtros simples, membranas dialisadoras y semiimpermeables. Hablan ellos de presión osmótica, de teoría cinética de las soluciones, de ionización de los cloruros en el organismo, de isoto-

nía, etc., haciendo, empero, las salvedades que exige el punto de vista hipotético.

La concentración molecular de los líquidos orgánicos se halla partiendo de la idea, basada en los trabajos de Raoult, que el punto de congelación de una solución guarda una relación precisa con esa concentración.

Parece que quien primero utilizó la crioscopía con interés clínico fué Dreser, en 1891, que se sirvió de ella para el estudio de algunos líquidos del organismo, sobre todo para el suero y la orina; más tarde, en 1894, Beckmann en Alemania, Winter en Francia y Hamburger en Holanda también hicieron uso de ella.

Después de éstos, aparecieron numerosos trabajos en Europa basados sobre el método crioscópico, llamando sobre manera la atención los de Hamburger, dirigidos al estudio de la fisiología de los glóbulos rojos. Winter también publicó numerosas memorias sobre crioscopía de la orina, del suero y del jugo gástrico.

Innumerables son los trabajos aparecidos en los últimos años sobre crioscopía clínica. Entre los autores que he tenido ocasión de leer, recordaré á Bousquet, Chanoz, Lesné, Ravant, Widal, Carrara, Bordier, De Grazia, Bernard, Albarran, Ardin, Baylac, etcétera, los cuales se han ocupado de crioscopía de la sangre, del líquido céfaloraquídeo, pus, sudor, saliva, lágrimas, suero, leche, bilis, jugo gástrico, etc.

El estudio clínico de la circulación renal en los cardíacos ha dado á la crioscopia de la orina una importancia extraordinaria.

Koranyí, que estudió el primero la cuestión desde el punto de vista médico, (1) llegó á resultados dignos de atención. Entre las dos teorías de la formación de la orina, la de la *filtración pasiva* (Ludwig) y la de la *secreción activa* (Bowmann-Heindenhain), el autor propuso otra, síntesis de las dos.

El glomérulo, según ella, sólo dejaría pasar una solución de cloruros (orina elemental) y al nivel de las tubos tendría lugar un cambio molecular por el que un cierto número de moléculas de cloruros de esa orina elemental repasa á la sangre, las que serían reemplazadas por otras tantas de úrea, de fosfatos, etcétera. Por fin, á medida que esa orina camina en los tubos se concentra por reabsorción de agua. El intercambio molecular de que he hablado sería entonces tanto más activo cuanto mayor fuese el tiempo que permaneciesen en contacto la sangre y la orina á lo largo de los canalículos.

El autor estableció la relación entre  $\Delta$  y la cantidad de cloruros por ciento de una orina, es decir  $\frac{\Delta}{\text{Na Cl}}$ . La cifra normal en el hombre sano y robusto parece

---

(1) Koranyí. *Recherches physiologiques et cliniques sur la tension osmotique dans les liquides animaux.*

variar entre 1,30 y 1,70. Estableció también la relación para la orina total de las 24 horas  $\left(\frac{\Delta}{\text{Na Cl}}\right)$

El guarismo  $\frac{\Delta}{\text{Na Cl}}$  permite darse cuenta de la velocidad de la circulación renal; aquél y ésta serían inversamente proporcionales. Como la velocidad de la circulación en los canalículos varía con la velocidad en la cápsula de Bowmann, que á su vez depende de la velocidad de la circulación en el riñón, se deduce que los valores de  $\frac{\Delta}{\text{Na Cl}}$  corresponden á las variaciones de la circulación renal.

Con el fin de darse cuenta del estado de nutrición del organismo, Bouchard calcula la *molécula elaborada media* valiéndose de la fórmula de Raoult para los pesos moleculares. Toma como peso de las sustancias contenidas en 100 gramos, el de los cuerpos elaborados y como  $\Delta$  el que darían igualmente las solas sustancias elaboradas. El peso de estas últimas se obtiene por el del extracto en el vacío disminuido de la cantidad de cloruros por ciento. El valor de  $\Delta$  hay que calcularlo también en esa forma. En caso de haber glucosa en la orina ó albúmina, ya que éstas no son sustancias cloradas ni elaboradas, hay que restarlas del peso de estas últimas y calcular á la vez, para deducirla también, la influencia que habrán tenido en el valor de  $\Delta$  observado (1).

---

(1) La solución de glucosa al 1 % se congela á  $-0^{\circ}092$ .



Bouchard descuida la corrección pertinente cuando ella es debida á la presencia de la albúmina, ya que, por su enorme peso molecular, el número de sus moléculas es pequeño. Añadiré, por mi parte, que la acción de la albúmina en  $\Delta$  sin ser notable es digna, sin embargo, de tomarse en cuenta.

Los fenómenos de combustión en el organismo fueron los que tuvo en vista Bouchard cuando ideó su determinación de la molécula elaborada media.

Teniendo presente que la úrea, por ejemplo, tiene un peso molecular de 60 y la albúmina de 6000, el autor creyó poder hallar en las variaciones de  $\Delta$ , una medida de aquellas combustiones.

Establece que el carbono de la albúmina, en sus transformaciones regresivas, se elimina normalmente por el riñón en una proporción que varía del 21 al 31 % del total, siendo notablemente elevada dicha cifra en los estados patológicos. Hace observar en seguida que estando el carbono unido al ázoe en los compuestos de eliminación, para 100 de ázoe existen de 78 á 115 de carbono normalmente y más en los enfermos. La albúmina, al quemarse en el organismo se convierte en úrea, cuyo peso molecular es 100 veces menor y cuando las combustiones son incompletas, se producen ácido úrico, creatina, tomamias, etc., de pesos moleculares mayores.

De ahí se puede deducir que cuanto más perfecta es la nutrición, la molécula elaborada media es de peso tanto más pequeño.

La cifra normal media de Bouchard es 76. Muchas objeciones de orden clínico se han hecho á la idea de Bouchard; pero con todo, él y otros autores publican resultados interesantes.

Desde el punto de vista químico también se le pueden hacer observaciones. Por de pronto, el NaCl. no es de proveniencia exclusiva de la alimentación y no interviene en la desintegración de la albúmina. El azufre y el fósforo también sufren oxidaciones y tienen su influencia en el resultado. Pero donde no se debe seguir al autor es al aconsejar la dilución de las orinas que se enturbian, por precipitación de elementos disueltos, antes de congelarse. Se tienen resultados erróneos, mayores que los verdaderos, debido, sin duda, á que se exagera la ionización en la orina.

En 1901 Claude y Balthazard (1) se ocuparon de estos estudios y han establecido una relación análoga á la de Koranyí. Hacen entrar en la fórmula el volumen V de la orina de las 24 horas y el peso P del individuo, estableciendo la *diuresis molecular total* por la fórmula  $\frac{\Delta V}{P}$  Por la relación  $\frac{\Delta}{\delta}$  siendo  $\delta$  el punto de congelación aferente, conocen la medida de las intercambios moleculares.

Han aplicado, los autores, su método al estudio de las enfermedades del corazón y del riñón, parece que con éxito.

---

(1) *La Cryoscopie des urines*—1901.

De los tres métodos citados, que son á la vez los que se conocen, ideados con motivo de la crioscopía de la orina, me interesaba especialmente el de Bouchard, por ser exclusivamente físico-químico; á él he recurrido, comparándolo, como se verá, con el de A. Robin. No me he ocupado de las otros, es decir del de Koranyí y del de Claude y Balthazard, en los que el trabajo de laboratorio tiene que ser llevado á cabo conjuntamente con el examen clínico.

---

## El Aparato

El aparato que he empleado en todas mis determinaciones (cerca de 250) es análogo al de Beckmann que se usa en las delicadas experiencias fisiológicas. Por indicación del doctor A. Quiroga, he hecho en él algunas modificaciones conducentes á evitar posibles errores en los resultados.

Consta esencialmente de un recipiente cilíndrico de vidrio, destinado á contener la mezcla refrigerante, en el que se hallan colocados concéntricamente y sostenidos por un apósito de latón, una especie de tubo de ensayo, de gran tamaño y de paredes gruesas, dentro del cual y sostenido por un aro de corcho se coloca otro tubo más pequeño, pero de forma especial, ensanchada en su parte superior, en la que desemboca un pequeño tubo lateral.

El primer tubo tiene por objeto dejar una capa circular de aire ó de algun líquido poco conductor alrededor del segundo con el fin de obtener una tem-

peratura homogénea é impedir que el tubo que contiene la orina se cubra de hielo irregularmente. El segundo recibe la orina sobre la que se experimenta; el tubo lateral tiene su aplicación en los casos de sobrefusión del líquido que se ensaya.

Colocado dentro del tubo menor y sostenido verticalmente por un aro de corcho va un termómetro de Beckmann, que marca claramente el centésimo de grado centigrado. Su extremidad inferior no debe tocar el fondo del tubo dentro del cual está colocado, sino mantenerse á una altura tal que el depósito de mercurio guarde una distancia idéntica, con el fondo del tubo, á la que hay entre las paredes del depósito y las del tubo que las circunscribe. Toda la parte del termómetro que excede del aparato, la que consta precisamente de la escala íntegra, se encuentra rodeada concéntricamente por un tubo de vidrio incoloro del diámetro mayor posible, dada la construcción del aparato, que tiene por objeto defender al termómetro de las diferencias bruscas de temperatura.

Un sistema de dos burbujas para  $\text{SO}_4\text{H}^2$  deseca el aire interior en contacto con la orina, y por último, acompañan al aparato dos agitadores metálicos, uno para la mezcla frigorífica y el otro para la orina, colocados en sus sitios respectivos pasando por ranuras *ad-hoc*; el segundo rodea con su aro el depósito de Hg del termómetro.

El termómetro de Beckmann tiene mucha analogía con el metastático de Walferdin y, como éste, sirve para indicar cualquier diferencia de temperatura entre  $0^{\circ}$  y  $5^{\circ}45$ .

El depósito es muy grande en relación al diámetro exiguo de la columna, que es muy larga. Esta remata en la parte superior en un doble sifón ensanchado en huso en su parte media, con el fin de retener el excedente metálico.

La escala, muy nítida, está marcada aparte de la columna, sobre fondo blanco. Todo el termómetro está hecho con vidrio normal y es construido por F. O. R. Goetze, de Leipzig.

Su arreglo á una temperatura dada, que puede ser cualquiera, ofrece bastantes dificultades, desde que se debe por medio de tanteos siempre numerosos, hacer entrar ó salir del tubo capilar enfriando ó calentando el depósito y ayudándose con pequeños golpecitos cantidades diminutas y variables de Hg, que viceversa saldrán ó entrarán á la ampolla superior, hasta obtener exactamente que el punto extremo de la columna mercurial, para la temperatura dada, coincida con la última división superior de la escala.

La temperatura superior, en las condiciones en que debería operar era  $0,^{\circ}00$ , obtenida con todas las precauciones aconsejadas y rectificada luego por el punto de congelación del agua destilada y recientemente hervida. La temperatura ambiente era

17°5. He arreglado experimentalmente el termómetro en esas condiciones (depósito á 0° y columna á 17°5), con el fin de obtener datos en un todo comparables, porque por ensayos previos me he convencido de que la temperatura ambiente influye sobre la altura de la columna mercurial mucho más de lo que suponen algunos autores al aconsejar que esa corrección se puede despreciar. La diferencia entre las condiciones enunciadas y las siguientes (depósito y columna á 0°) era de 0°06 en la altura de la columna. Se comprende que en condiciones intermedias, diré así, la diferencia aun siendo menor, no debía en manera alguna dejar de tomarse en cuenta. Ahora bien, como en el largo transcurso de tiempo que habrían de durar las experiencias, debería actuar á temperaturas muy distintas, construí experimentalmente una escala de corrección de temperaturas para la columna que iba de +10° á +30°, de manera que para cualquier temperatura ambiente pudiera yo calcular la altura de la columna á 17°5, y en ese caso, la depresión observada sería exactamente la del líquido ensayado. He elegido esa temperatura por ser la aceptada, hasta que un congreso de químicos indique otra. La densidad de las orinas fué calculada en todos los casos á 17°5.

El aparato, sin reunir las excelencias de los de Ponsot y Raoult, destinados exclusivamente á la ciencia pura, es, empero, superior, aunque en detalles,

á los comúnmente usados para determinaciones de esta especie.

Es más perfeccionado que el de Beckmann, que traen muchos textos de química y de física. Lo es también del que han usado Claude y Balthazard (1) y del de Bouchard. (2) Aun diferenciándose esencialmente por el método usado para obtener la merma de la temperatura y por la agitación del de Raoult, fabricado por Berlemont para la clínica (3) en algunos detalles, como ser en los de los tubos protectores de la probeta pequeña y del termómetro, lo aventaja. Lo mismo sucede con los varios modelos de Bousquet (4).

---

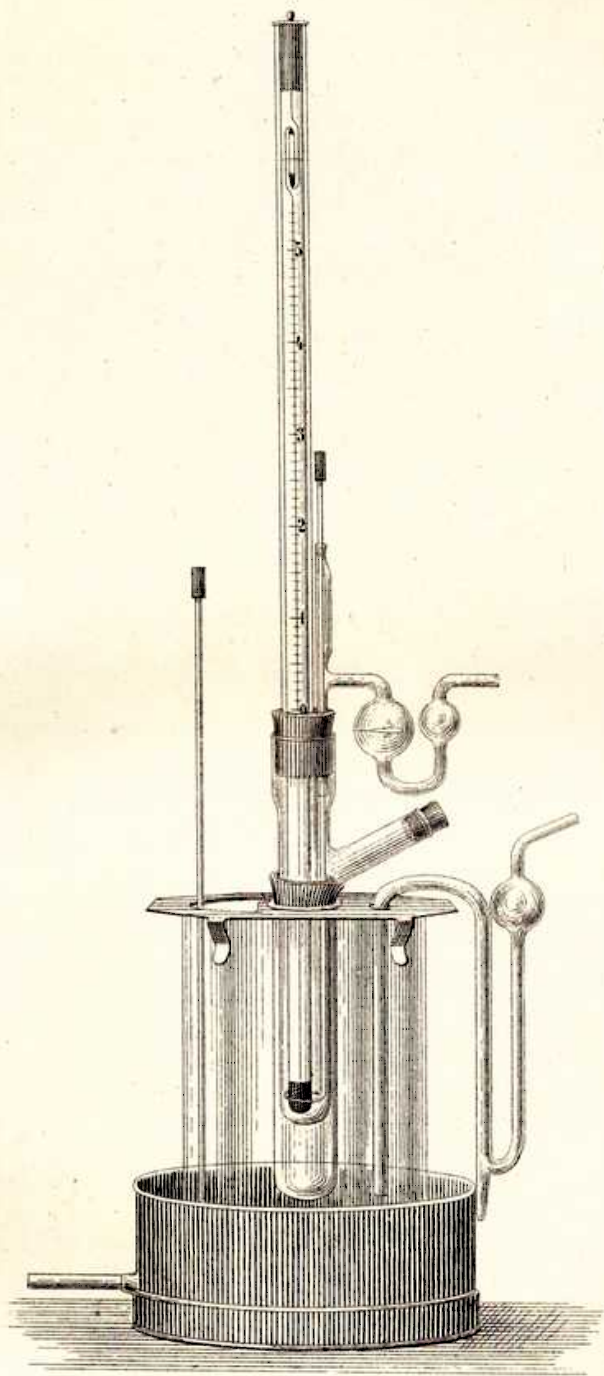
(1) Loc. Cit.

(2) Loc. Cit.

(3) C. Poulenc *Les nouveautés chimiques* pour 1901.

(4) C. Poulenc. id. id. id. 1902.





Julio J. Gatti - Tesis

## Manual operatorio

La mezcla frigorífica que he usado, ha sido hielo y sal común disuelta en proporciones variables según el caso, pero en condiciones tales de obtener en cada determinación no más de medio grado de temperatura más bajo que el punto de solidificación presumible la orina y esto con el objeto de evitar errores, desde que la temperatura del baño influye sobre  $\Delta$ .

Un termómetro de Hg indicaba dicha temperatura que procuraba mantener constante con adiciones oportunas de agua, de sal ó de hielo. Advertiré aquí que esa constancia de la temperatura es bastante fácil de obtener.

Otro termómetro en las cercanías del de Beckmann marcaba la temperatura ambiente, que, por otra parte, ha variado siempre muy poco, dada la orientación y la capacidad del laboratorio y la ausencia de causas perturbadoras verdaderamente activas.

He actuado siempre sobre partes alicuotas de orina de las 24 horas. Este detalle es importante como lo es, por otra parte, para todo análisis verdaderamente útil.

He filtrado también siempre cuidadosamente las orinas, como es de práctica. Por otra parte, he podido observar que, en el caso contrario, las capas inferiores de una orina con sedimento apreciable recogidas en reposo tienen un punto de congelación algo más alto que las superiores.

La agitación y la lectura, dada la construcción del aparato, fueron, como se comprende, directas.

La marcha que he seguido en todos los casos puede dar  $\Delta$  de dos orinas en media hora, más ó menos. Una mayor rapidez forzosamente entrañaría errores tal vez notables.

Lleno el recipiente y lo conservo siempre lleno con la mezcla frigorífica en las condiciones que he enumerado, coloco 22 gramos de la orina en el tubo *ad hoc* (cantidad según cálculo de mercurio contenida, en el depósito del termómetro). En el tubo grande, coloco alcohol puro ó una mezcla de partes iguales de agua destilada y glicerina en cantidad suficiente para sobrepasar apenas el nivel de la orina.

Colocados los agitadores y el termómetro recubierto con su manguito de vidrio y á la altura conveniente, agito con alguna rapidez la mezcla frigorífica y *muy suavemente la orina*.

La razón de esta agitación *suave* es que al establecer la igualdad de temperatura en toda la orina, lo cual es absolutamente indispensable, se logre no obstaculizar la sobrefusión.

A los pocos minutos empieza el descenso de la columna mercurial, lento y sin interrupción. Si en vez de la contracción normal del metal, se observa que ella se produce por saltos, se debe atribuir á que la agitación de la orina es demasiado lenta y que hay unas capas más frías que otras.

Se sigue la agitación, sobre todo la de la orina, hasta el final de la operación; mientras tanto la columna mercurial, después de pasar por el  $0^{\circ}$ , sigue bajando lentamente; la sobrefusión en esas condiciones se presenta casi siempre. Cuando se calcula que la contracción es suficiente se introduce rápidamente por el tubo lateral un pedacito de hielo y se agita con rapidez la orina; entonces se observa un momento de detención y hasta un último descenso brusco en el termómetro, luego la congelación empieza con producción de calor y entonces rápida y sin interrupción la columna mercurial sube para ir disminuyendo su velocidad de ascensión y acabar muy lentamente en los últimos momentos, por detenerse en un punto fijo que marca el comienzo de la solidificación y que se toma como  $\Delta$  de la orina indicado con el signo — ya que se resta de  $0^{\circ}$  punto de congelación del disolvente; se toma nota también

de la temperatura que marca el termómetro adyacente al aparato, para la corrección pertinente.

Después de esta detención de la columna metálica, la que perdura unos minutos, se observa un segundo descenso, debido á que el baño se encuentra á una temperatura algo inferior á  $\Delta$ .

---

En el momento de la congelación la orina está formada por una porción del líquido primitivo surcado por pedazos de hielo: el todo es muy móvil aún. Dejando armado el aparato, si el baño fuera muy frío, la orina se reduce á un aparente block de hielo que aprisiona al termómetro y al agitador. Este fenómeno tiene relación con el punto criohidrático de Guthrie ó momento en que la solidificación acaba. Esta temperatura también es fija.

Solamente que para su obtención hay que colocarse en condiciones absolutamente distintas: el dato por otra parte, no correspondería en manera alguna á la solución motivo del ensayo. Podría servir en el caso no muy raro de la precipitación de sales disueltas y consiguiente enturbiamiento de la orina, antes de que esta empiece á congelarse.

Me he convencido que la obtención de  $\Delta$  recurriendo á una sobrefusión *prudente* es mucho más rápida, más fácil y sobre todo más satisfactoria que por la congelación directa; no deja lugar á duda alguna.

A pesar de estos cuidados he notado en el número grande de experimentos que he hecho, algunos casos de inseguridad sobre la exactitud del dato obtenido. La lectura en esas determinaciones era difícil. Se hubiera dicho que la temperatura de congelación oscilaba al rededor de varias, separadas entre sí por pocas centésimas de grado. Este hecho, que he notado tan sólo en orinas alcalinas ó con pus es de origen á mi ver complejo. Por otra parte lo, he observado tan sólo como excepción.

Debo insistir aquí en la imprescindible necesidad de ajustarse todo lo más, si no fuera factible hacerlo en absoluto, á los principios científicos que rigen el fenómeno cuando se quiera recurrir á esta derivación clínica de la física. De no atenderlos se obtendrán datos que comprometerán seguramente su utilidad. Se me ocurre esto al observar que, en general, no se toma en cuenta, en las publicaciones médicas, ni la temperatura del baño, por ejemplo, ni la del ambiente, ni la duración de la sobrefusión, ni la de la experiencia; nada, en fin, de lo que concurre á afianzar la primera cualidad del dato que se quiere obtener: su exactitud.

## Resultados generales

La primera relación que se nota al crioscopiar una serie de orinas es la estrecha correlación que hay entre  $\Delta$  y la densidad. No quiero decir que sea una dependencia absoluta, porque, en efecto, aquel dato depende á la vez de otros elementos importantes; pero, en general, á mayor densidad corresponde mayor  $\Delta$ .

El punto de congelación de la orina normal varía, según Koranyi, Bouchard, Winter, (1) Claude y Balthazard, etc., entre  $-1^{\circ}30$  y  $-2^{\circ}30$ ; hacen notar sin embargo, esos últimos autores que "dichos límites nada tienen de absoluto y después de libaciones excesivas el punto de congelación de las orinas normales puede acercarse á  $-1^{\circ}$ , lo mismo que después

---

(1) *Les Actions moléculaires dans l'organisme.*

de sudores copiosos puede bajar hasta—2°30 y más”. En relación precisamente con la densidad. Por pruebas experimentales efectuadas en mí mismo y en el personal del Hospital me he convencido de esta verdad. El término medio que yo obtuve fué—1°74.

Como demostración de lo patente que es la relación de  $\Delta$  con la densidad, inserto un cuadro con los datos de 38 orinas procedentes de enfermos atacados de afecciones generales (reumáticos, tuberculosos, gotosos, cardíacos, etc.) los que, aparte de las variaciones de los elementos normales del cuadro, carecían en absoluto de otros anormales, como ser albúmina, glucosa, bilis y hemoglobina.

Transcribo ese cuadro de orinas de enfermos con preferencia del correspondiente á las normales de experimentación por ser más extenso y porque la relación de sus datos para con  $\Delta$  es la misma que en el otro. Además, he de volver á considerarlo al tratar de las orinas normales de los enfermos.

Orinas sin albúmina, glucosa, bilis ni hemoglobina  
Sedimento normal

Densidad	Urea	C LX <sup>(1)</sup>	Ph <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	$\Delta$
1.002	1.62	2.00	0.75	— 0.26
1.002	2.16	0.68	1.01	— 0.37
1.007	9.18	0.98	1.00	— 0.43
1.009	8.64	4.40	1.85	— 0.67

(1) Calculados en NaCl.



Densidad	Urea	CLX'	Ph <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Δ
1.009	9.72	4.98	1.05	— 0.96
1.010	8.64	3.30	1.35	— 0.58
1.010	10.80	4.60	1.45	— 0.69
1.010	11.34	5.20	1.50	— 0.64
1.014	11.88	9.80	1.15	— 0.98
1.015	18.90	7.40	1.50	— 1.12
1.015	14.58	7.00	2.15	— 0.99
1.016	17.28	6.60	2.00	— 1.10
1.016	21.06	4.10	3.45	— 1.10
1.017	25.92	6.10	2.98	— 1.35
1.018	17.92	12.00	1.75	— 1.33
1.020	27.00	5.65	2.30	— 1.82
1.020	19.98	7.45	2.00	— 1.38
1.020	27.00	8.80	1.90	— 1.57
1.021	30.78	4.10	2.65	— 1.41
1.021	27.60	8.20	4.00	— 1.16
1.021	29.16	4.20	3.55	— 1.42
1.023	9.72	16.00	2.50	— 1.46
1.024	28.08	7.45	3.20	— 1.60
1.024	37.80	1.00	3.00	— 1.62
1.025	27.00	7.00	3.25	— 1.59
1.026	35.64	12.80	2.25	— 2.13
1.027	37.26	2.60	3.65	— 1.70
1.027	37.80	10.25	1.65	— 2.08
1.028	33.64	0.80	2.25	— 1.70
1.028	24.84	14.95	2.75	— 2.07
1.028	37.80	9.65	4.25	— 2.00
1.029	27.00	3.40	4.00	— 1.59
1.029	27.74	16.54	3.75	— 2.20
1.029	40.00	8.50	3.95	— 1.97
1.030	33.38	12.48	3.30	— 2.07
1.032	44.48	3.28	1.65	— 1.83
1.032	36.62	8.72	4.10	— 2.15
1.033	27.00	18.86	1.75	— 2.96

Se puede observar que se repite frecuentemente el caso que, á pesar de las diferencias numéricas entre los elementos, para cada unidad decimal de tercer or-

den de aumento en la densidad, corresponde respectivamente un aumento de un décimo de grado en  $\Delta$ .

Si bien manifiesta es la influencia de la densidad, no lo es menos la de cada uno de los elementos principales de la orina. Visiblemente  $\Delta$  depende también de la úrea, de los cloruros y de los fosfatos.

A una anomalía de  $\Delta$  para una densidad dada, corresponde patentemente una y á veces no muy grande en las cantidades de esos elementos. Para una misma densidad,  $\Delta$  estará en relación con los cloruros y á igualdad de éstos con los fosfatos y si no, con la úrea. La anomalía se exagera si dos ó los tres cuerpos están en cantidades altas, pudiendo suceder que se compense, diré así, la escasez de uno de ellos con la abundancia de otro y en ese caso  $\Delta$  es más ó menos normal.

Siendo casi imposibles las comparaciones prácticas en las orinas naturales, he recurrido, como lo ha hecho también, aunque para otros experimentos, Roth, á la adición de cuerpos, á orinas artificiales.

Actuando sobre orinas muy escasas en cloruros, he ido observando el aumento de valor de  $\Delta$  á medida que conservándose idéntica la orina en cuanto á la proporcionalidad de los demás elementos, aumentaban aquéllos por las adiciones sucesivas de NaCl puro. Los aumentos se verificaban en la proporción de un gramo por mil hasta alcanzar el máximo normal y los crecimientos en el valor del

punto de congelación era sensiblemente idéntico á 0°06 para cada adición.

Exactamente lo mismo hice para los aumentos de la úrea y de los fosfatos, empleando para este último caso el fosfato ácido disódico.

En el caso de la úrea he observado un aumento de 0°03 para cada adición de un gramo por mil de úrea pura. Para el fosfato sódico 0°03 para un aumento de 0,25 por mil.

No he notado con el análisis aumento ó disminución sensible de  $\Delta$  en las orinas con relación á la mayor cantidad de los fosfatos térreos; lo mismo he comprobado con la adición experimental de fosfato magnésico en la proporción normal.

Por el contrario, es bien marcada la influencia de las materias minerales totales: guardan la misma relación aproximadamente que se observa en el cuadro para el cloruro sódico.

Casi ninguna influencia tiene la variación del ácido úrico en el valor de  $\Delta$ . Orinas de gotosos que tenían cantidades grandes de ácido úrico (1,40, 1,65 por mil) no acusaban sino anomalías insignificantes en  $\Delta$ , comparándolas con sus congéneres normales.

Esto último también he de decir á propósito del ácido hipúrico, que he dosado en varias orinas de diabéticos, recurriendo, además, á la experimentación.

La misma observación he hecho al notar la pre-

sencia ó ausencia y la mayor ó menor cantidad de acetona y ácido acetyl-acético en las orinas diabéticas, de los diversos ácidos y pigmentos biliares, de los indicanos, del pigmento rojo pardo, de la urobilina, del escatol, de las diversas creatininas, de la hemoglobina, de las peptonas, de las albumosas, de la alcaptona y de la sulfoúrea.

Este trabajo, paciente y delicado, que me ha exigido manipulaciones largas y complejas en un número grande de orinas y las más diversas, resulta aparentemente muy ingrato por la uniforme regularidad de sus resultados; pero creo haber conseguido mi propósito de observar detenidamente las relaciones de  $\Delta$  con los diversos componentes de la orina, datos que son, indudablemente, de utilidad inmediata para trabajos de química clínica.

—

He observado también la influencia del azufre en sus diversos estados (sulfatos, fenilsulfatos y azufre neutro) y sin poder precisar cifras, por ser muy difícil la generalización, dada la gran variabilidad y preponderancia de los elementos principales (cloruros, fosfatos, úrea), he podido observar que es un elemento activo para el valor de  $\Delta$ . Lo mismo sucede con la cal y la magnesia total. Hago notar aquí que, en general, la merma del punto de congelación de

la orina debe su valor numérico casi exclusivamente á los elementos minerales que ella contiene.

Si se admite la ionización de los cuerpos electrolíticos se tiene una explicación plausible del hecho; en efecto, aquéllos, aunque en cantidades menores que los orgánicos, tienen por la disociación hídrica un poder crioscópico, á igualdad de concentración molecular, cuando menos doble que éstos y de ahí que primen en el resultado final.

La úrea actuaría, sobre todo, por su notable proporción en el total de los cuerpos fijos.

— — —

No he investigado la acción sobre  $\Delta$  de otros muchos compuestos de la orina, porque su escasa importancia desde el punto de vista químico-clínico lo autorizaba. Además, por las pequeñas proporciones en que se suelen hallar, hu bieran dado probablemente, resultados nulos.

De ahí que no he tomado en cuenta, por ejemplo, á los ácidos succínico, oxálico, butírico, oxalúrico, láctico, fosfoglicérico, á la xantina, leucina, tirosina coleslerína, al amoniaco, hierro, á la sílice y oxinervina.

— — —

La acción de la albúmina y de la glucosa es análoga. Las dos tienen influencia como es de suponerse, sobre  $\Delta$ , pero ella es mucho menor que la de los elementos minerales. Influyen ambas sobre la densi-

dad de una manera notable, pero muy poco sobre  $\Delta$ .

He encontrado orinas con 4,00 y 4.50 ‰ de albúmina y densidades de 1.022 y 1.023 con puntos de congelación de  $-0^{\circ}93$  y  $-0^{\circ}98$ .

El hecho en el caso de la glucosa salta aún más á la vista. Orinas con una densidad de 1.028, 1.032, 1.036 y 1.038 con 55; 41.25; 63.75 y 74.80 ‰ respectivamente de glucosa, siendo poco menos que normales en su datos principales, tenían puntos de congelación que variaban entre  $-1^{\circ}19$  y  $-1^{\circ}56$ .

He hecho algunos dosages separados de serina y globulina y he notado indiferencia absoluta para con *delta* en sus diferentes proporciones.

El hecho general de la poca influencia de la albúmina y de la glucosa con  $\Delta$  de una orina en relación con la influencia en ese dato de los elementos minerales, se explica por los elevados pesos moleculares de ambas y, de consiguiente, por la pequeña cantidad de moléculas de un peso dado de esas sustancias. Sabemos en efecto, que la acción crioscópica de un cuerpo es una propiedad molecular, no específica.

Si á esta noción se añade la de la ionización siquiera parcial de los elementos minerales, dato que hubiera querido comprobar por la presión osmótica ó por la conductibilidad eléctrica de esas orinas, se tendrá una explicación satisfactoria de las anomalías observadas con relación á la densidad.

## Relaciones urológicas

He hecho numerosos dosages de ázoe total en orinas sin albúmina y he observado una completa correspondencia entre el valor de éste y el de  $\Delta$ . Al aumento de uno de ellos corresponde un aumento del otro. La visibilidad, diré así, de esta correlación está subordinada, sin embargo, como todas las que dependen de los elementos orgánicos, á la presencia de los elementos inorgánicos, las que la impedirán con su preponderancia en el valor de  $\Delta$  si están en proporción notable.

Ninguna correlación definida he notado entre los valores de  $\Delta$  y los del coeficiente de utilización azoada en sus respectivas variaciones. Al aumento de uno de ellos corresponde indiferentemente la disminución ó el aumento del otro.

He reputado sin valor la relación que pudiera

haber entre  $\Delta$  y el *peso molecular medio* de Bouchard, por ser éste á su vez una aplicación de la crioscopia de la orina; pero he notado en las determinaciones que tuve ocasión de hacer una relación inversa entre el valor del guarismo de Bouchard y el de la relación azotúrica de A. Robin.

La misma indeterminación que he apuntado al hablar del coeficiente de oxidación, se vuelve á presentar á propósito del de desmineralización y del de reducción.

De las demás relaciones de los cambios nutritivos de Robin, aceptadas solamente con algunas restricciones, no me he ocupado en este trabajo.

---



## Las orinas normales de los enfermos

En el curso de estas determinaciones, desde el año pasado, me llamó la atención un hecho que no me pareció sin importancia y que ha pasado inobservado para los experimentadores que se han concretado á seguir el método de Koranyi y el de Claude y Balthazard, ya que en la literatura científica de este asunto no he hallado de él mención alguna.

La observación cuidadosa y comparada de un gran número de análisis de orinas, procedentes de personas sanas y de enfermas, me lo puso de manifiesto de una manera bien sugestiva.

Las orinas de muchos enfermos exentas de elementos anormales especiales (albúmina y glucosa) y que por el cuadro de datos comunes (densidad, acidez, úrea, cloruros, fosfatos, etc.), se conservan dentro de los límites que los clásicos exigen para las *nor-*

*males*, tenían, sin embargo, un punto de congelación algo inferior á  $\Delta$  medio de la que con una composición análoga, ya que no idéntica, procedían de personas sanas.

Habría, pues, *dos clases de orinas normales*, reveladas por su distinto poder crioscópico: las normales de personas sanas y las normales de los enfermos.

Las diferencias observadas fueron de 0,1 á 0,15 grado; pero el hecho era demasiado constante para no tomar nota de él.

En el cuadro que he insertado, elegido entre las primeras, se puede observar que el término medio de  $\Delta$  para las orinas *normales* de la lista, no sobrepasa el valor de  $\Delta 1^{\circ}55$ .

Por analogía á lo que se observa en las orinas con albúmina y glucosa y la acción crioscópica de los cuerpos orgánicos de esa secreción, he supuesto que pudieran contener dichas orinas substancias orgánicas especiales no investigadas en los análisis comunes; por ejemplo, las del género de los venenos urinarios provenientes del estado mórbico del sugeto.

En ese caso aquellas orinas deberían tener un poder tóxico medio superior al de sus congéneres normales.

Basándome en los trabajos de Bouchard y de Selmi, elegí dentro de esa clase de orinas algunas de composición media normal, pero poco coloreadas y con una ligera escasez de úrea y de sales. Efectué

con ellas los experimentos del caso sobre conejos, siguiendo en un todo las instrucciones que indica Guilhaon.

Sobre siete orinas típicas con que experimenté, tres tenían un coeficiente urotóxico algo elevado (0,762; 0,800; 0,657) y las cuatro restantes apenas superior al normal (0,474; 0,465; 0,480; 0,469).

Creo que el hecho es digno de atención y me propongo continuar estas observaciones por juzgarlo de importancia para la química biológica.

---

Era mi intención cerrar este trabajo con unos capítulos en que habría de observar la relación de  $\Delta$  urinario con algunos de los trabajos de V. Noorden y de Enrico Reale sobre el intercambio material orgánico en sus investigaciones de la descomposición de la albúmina, del equilibrio del ázoe, de la perturbación de la normalidad de las calorías, etc., y en las recientes de Capitán, Finot é Ivon sobre albuminuria fisiológica y de Teisser sobre albuminuria ortostática, pero he debido renunciar á ello, pues de lo contrario este trabajo asumiría proporciones inusitadas y estaría fuera del propósito que he tenido en cuenta al iniciarlo.

Lo doy, pues, por terminado convencido, tal vez por lo encariñado que estoy con el asunto, que la

crioscopia de la orina, sin salir del campo de la física, ha de prestar valiosos servicios á la química biológica.

JULIO J. GATTI.

Buenos Aires, Noviembre 10 de 1902.

Vº Bº  
ATANASIO QUIROGA  
Padrino de tesis

En Buenos Aires á cinco de diciembre de mil novecientos dos, reunida la comisión encargada de revisar la tesis presentada por el ex-alumno Julio J. Gatti para optar el grado de doctor en química, resolvió aceptarla.

EDUARDO AGUIRRE

*Atanasio Quiroga—Juan J. J. Kyle  
—Luis Ruiz Huidobro—Enrique  
Herrero Ducloux—Angel Gallardo—Enrique Fynn.*

PEDRO J. CONI  
Secretario.

## PROPOSICIONES ACCESORIAS

---

I

Coeficientes específicos de afinidad.

II

Investigación microscópica de las aleaciones.

III

El piso rético en la República Argentina.

---