

ALGUNOS NUEVOS FENOMENOS FISICO-QUIMICOS EN LOS GELS

POR EL

DR. GUILLERMO V. STUCKERT
Profesor de Química Biológica e Inorgánica

1° ACCION DE LAS SALES BILIARES SOBRE LA GELATINA

Trabajo experimental — Laboratorio bioquímico

por el Ayudante: ALBERTO MARSAL

Möllhausen ⁽¹⁾ describió en 1908 un fenómeno curioso que se producía al superponer sobre un gel de gelatina en un tubo de ensayo, de 2 a 5 gramos de albúmina seca. Observó tal autor que al cabo de algunos días se producía una licuación de la gelatina, al mismo tiempo que la masa de albúmina se introducía dentro de la primera, originando una hendidura de forma característica.

Este fenómeno nos llamó la atención y decidimos hacer algunas investigaciones repitiendo las experiencias de Möllhausen, llegando a conseguir la plena comprobación de sus ensayos; pero, en nuestros trabajos pudimos observar que el fenómeno era más general que lo que primeramente se había creído, encontrando varias sustancias que tenían frente a los gels de gelatina una acción análoga a la de la albúmina de la primitiva experiencia. En esta nota solo trataremos de las sales biliares, debiendo proseguir nuestros ensayos con las otras sustancias.

Trabajando con glicocolato de sodio ⁽²⁾ obtuvimos un resultado verdaderamente curioso; las experiencias fueron hechas de la si-

(1) Ueber das Eindringen von Albumin in Gelatinegallerten. Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. Band 2, pág. 325.

(2) Glicocolato neutro de sodio Merck existente desde algún tiempo en el laboratorio de Química Biológica.

guiente manera: se preparaban soluciones de gelatina (marca Oro de la Casa Poulenc frères, de París) en agua destilada estéril y a la temperatura menor posible, con objeto de evitar presuntibles alteraciones de la solidificación; comprobamos que la concentración óptima era de 3 a 4 % (Ensayos Nros. 30, 45, 103, 104, 106, 107, 109, 165). Una concentración menor 1 a 2 % producía una rápida evolución, pero la difusión era muy grande coloreando por lo tanto demasiado la gelatina y sobre todo es muy difícil hacer solidificar estos tubos en un clima como el de Córdoba (Ensayos Nos. 43, 44, 102, 105, 108, 158). Hemos usado también concentraciones mayores 7 %, pero el resultado fué malo (ensayo N° 32). Estas soluciones se preparaban asépticamente, agregando luego un cristal de timol para asegurar perfectamente la asepsia; finalmente la solución neutralizada al tornasol con hidrato de sodio décimo normal y filtrada se repartía en tubos de ensayo estériles y se dejaba solidificar en reposo hasta el día siguiente.

Una vez bien solidificada la gelatina, agregábamos en cada tubo una pequeña cantidad de la sustancia estudiada y finalmente el tubo era perfectamente tapado y parafinado; al cabo de algunas horas se observaba que el glicocolato de sodio se humedecía y luego se licuaba, comprobándose su difusión por la parte superior de la gelatina.

Observados los tubos, al día siguiente se nota una zona de 5 centímetros aproximadamente de difusión del glicocolato en la gelatina y al mismo tiempo en la parte media de ésta una invaginación llena de una pequeña cantidad de líquido coloreado por el glicocolato; esta invaginación aumenta rápidamente de profundidad hasta llegar al fondo del tubo, presentando el aspecto de una lengüeta fina, cuyo espesor se hace menor a medida que desciende y que hacia arriba iguala al diámetro del tubo. Observada en dirección antero-posterior, se nota la presencia de numerosos semicírculos concéntricos, transversales y de concavidad dirigida hacia arriba, presentándose de una coloración más clara que el resto de la lengüeta, por lo cual son muy visibles (véase fotografía I).

Vista de perfil dicha lengüeta, presenta una dirección ligeramente curva en los dos sentidos, semejándose a una *S* alargada (fotografía II), observándose además que al nivel de los semicírculos descritos, presenta una brusca disminución del espesor. Toda esta forma es muy diferente a las hendiduras producidas por las otras sustancias estudiadas y que tienen formas espiraladas u onduladas.

La temperatura ambiente tiene gran influencia sobre la ra-

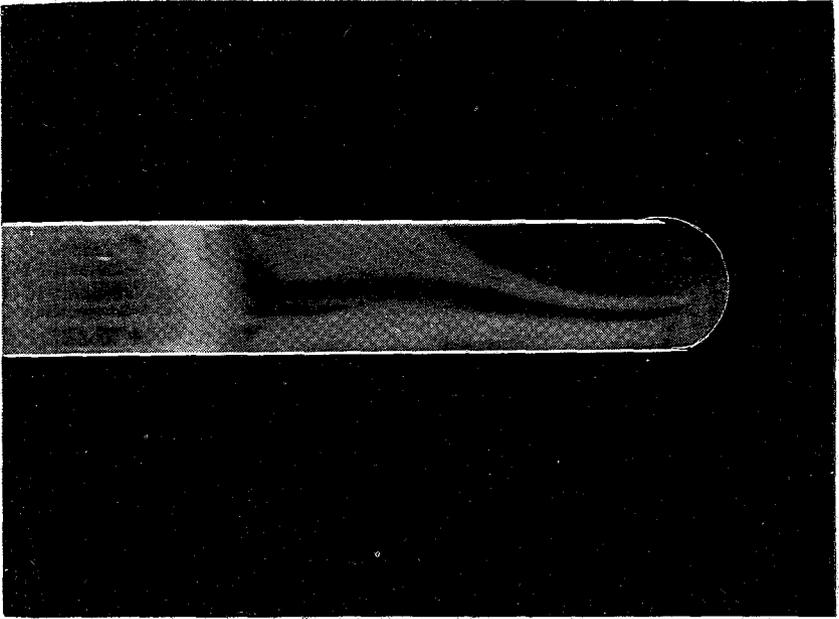


Fig. II.

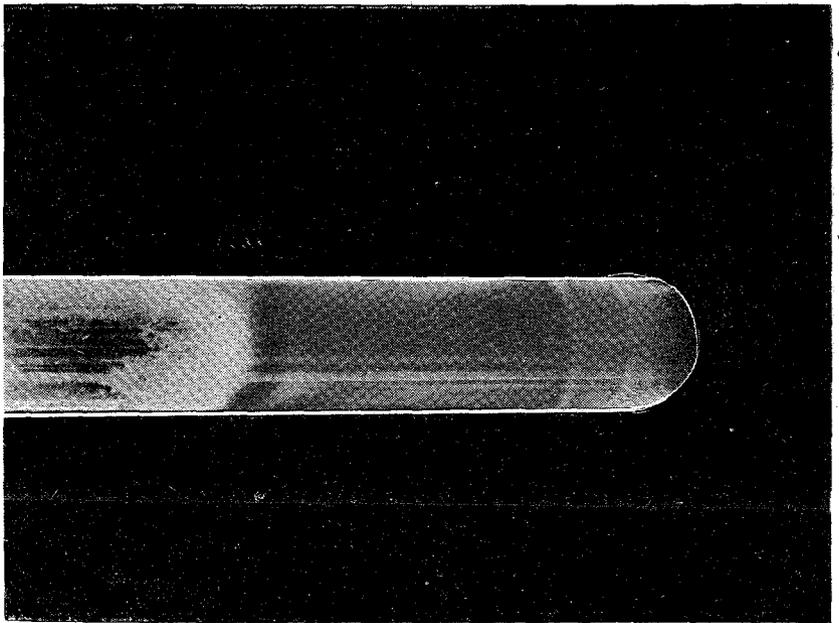


Fig. I.

pidez de la producción de este fenómeno y la descripción anterior corresponde a una temperatura de cerca de 20° C; a 0°C la evolución es mucho más lenta, pero los resultados finales obtenidos son idénticos.

Estudiando de igual manera el taurocolato de sodio, obtuvimos una licuación más abundante que en el caso de la sal glicocólica, siendo la hendidura de una forma más ondulada, no obtuvimos las formaciones semicirculares anteriormente descritas.

Estos resultados nos hicieron pensar que quizá algunos de los componentes de estas sales fueran también activos en presencia de la gelatina; sin embargo, el ácido glicocólico y la glicocola se mostraron completamente inactivos.

2° ACCION DE ALGUNAS SALES SOBRE LOS GELS

por el Profesor Dr. GUILLERMO V. STUCKERT

Inducido por el profesor Dr. Wo. Ostwald, nos resolvimos seguir los trabajos sobre el efecto del glicocolato de sodio en gel de gelatina, que según él, trataríase de solvatación y de coagulación parcial, es decir de un efecto doble; además de reproducir los mismos, los ensayamos con otras sustancias. Para eso fué preciso ampliar en mayor escala el campo de experimentación emprendido.

Profundizando la influencia que pudieran tener ciertas sales sobre los gels, hemos constatado algunos fenómenos, que sólo enumeraremos, sin entrar a considerar su parte teórica.

Operamos con gelatina comercial, de fabricación francesa que se ha preparado de la manera ya descripta por Marsal en el artículo anterior. La gelificación se ha obtenido en tubos de ensayos, y sólo como prueba de constatación se han realizado experimentos en placas, cuyos últimos resultados no han sido siempre tan concluyentes. En seguida de endurecida la gelatina, se superponía una capa de variado espesor de la sustancia líquida o pulverizada o en solución y se observaban los sucesos. Los tubos de ensayo usados eran de un diámetro de 1 cm. y se llenaban de gelatina hasta 5 cm. La serie de sustancias empleadas ha sido relativamente reducida, son estas algunas sales de sodio y potasio y algunos otros cuerpos orgánicos de funciones variadas.

Hasta la fecha se han realizado más de 500 ensayos, pero sólo damos a conocer algunos resultados parciales, de los que más nos llamaron la atención

Hemos observado: A) cambios del estado de gel en sol; B) Formación de hendiduras; C) Reacciones periódicas.

A) La histeresis o soloidización (pase de gel a sol), separada, total o nula.

1°. La soloidización total es ya muy conocida y no necesita describirse; así se conocía para el Cl_2Zn , ClNa , etc... (1) la observamos también para el nitrato de sodio, bromuro de sodio, nitrato de sodio, nitro-prusiato y sulfato de sodio, y otros más.

2°. La falta de acción visible de una sal sobre el gel es también común: se observa en el borato de sodio, y en general en las sales insolubles, una acción muy reducida ejercen el carbonato y el fosfato de sodio y potasio.

3°. Soloidización parcial: eran observadas en varios casos, semejantes a los ya descritos por Marsal en los ácidos biliares. Esta puede efectuarse:

a) En forma de lengüeta central o lateral o en forma de S alargada o de ondulaciones o serpentinadas.

b) La soloidización puede ser como una simple invaginación central de la gelatina de más o menos profundidad.

c) La soloidización se puede efectuar por etapas horizontales con regularidad o forma irregular y con adhesiones trabeculares a las paredes del vaso. En este último caso se acompaña a menudo con formación de burbujas de gas en el gel.

B) Análogamente, como lo ha descrito Möllhausen (2) hemos podido observar en algunos casos la formación de hendiduras en la gelatina, sin histeresis.

C) Precipitaciones periódicas, forma Liesegang, se señalan en algunos casos, y una especie de coagulaciones periódicas han sido ya descritas por Marsal, anteriormente.

Analizamos primero las soloidizaciones parciales y los fenómenos acompañantes. En el caso de histeresis en forma de cuña o lengüeta, se consigue una hendidura recta, pero más comunmente se realiza en forma espiral vertical, un tanto alargada. La base superior de esta especie de S es ancha, del tamaño del tubo, y su vértice inferior termina en una punta roma. Típicamente se presentan así el cromato y el carbonato de potasio. El tiosulfato de sodio, sulfato de potasio y tungstato de sodio, poseen por lo menos en su primer tiempo de evolución, esta característica.

El tungstato de sodio da, a veces, una soloidización central, pero es muy irregular, y hasta observamos un caso donde ella se realiza en dos fajas lateralmente. Marsal ya describió el caso de la soloidización de los ácidos biliares, encontrando en el

(1) Briggs und Hiebert. Bemerkung über die Verflüssigung der Gelatina durch Salzyonen: Phys. Chem. 24-74. 1920.

(2) Kol. Zeit. II 325.

glicocolato de sodio, como nosotros en el tungstato de sodio esas líneas cóncavas claras y oscuras que describiremos como coagula- ciones periódicas parecidas a anillos de Liesegang.

CUADRO A.

| SALES | Sol total | Sol nulo | Soloidización parcial | Sol en forma de espiral | Sol en ondas | Sol invaginado | Sol en etapas horizontales | Hendidura sin sol | Precipitación periódica | Coagulación periódica |
|-------------------------------|-----------|----------|-----------------------|-------------------------|--------------|----------------|----------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------------|
| Nitrato de sodio | X | | | | | | | | | |
| Nitrato de sodio | X | | | | | | | | | |
| Borato de sodio | | X | | | | | | | | |
| Tungstato de sodio | | | X | X | | | | | | X |
| Tiosulfato » » | | | X | X | | | | | | |
| Carbonato » » | | X? | X? | | | X? | X? | | | |
| Fosfato » » | | X | | | | | | X | X | |
| Cloruro » » | X | | | | | | | | | |
| Bromuro » » | X | | | | | | | | | |
| Nitroprusiato de sodio | X | | | | | | | | | |
| Taurocolato » » | | | X | | X | | | | | X |
| Glicocolato » » | | | X | X | | | | | | |
| Acetato » » | | | X | | | X | X | | | |
| Citrato » » | | | X | | | X | X | | | |
| Fosfato de potasio | | X | | | | | | X | X | |
| Sulfato » » | | X | | | | | | X | | |
| Cromato » » | | | X | X | | | | X | | |
| Piroantimoniato de potasio .. | | X | | | | | | X | | |
| Carbonato » » .. | | | X | | | | X | | | |
| Oxalato » » .. | | | X | X | | | X? | | | |

X significa positivo
X? » no siempre observado

En el tungstato de sodio la hendidura de sol en el gel es, en algunos casos, muy irregular; quedando después de volcar el sol, formas de gel, de las más variadas y curiosas. El taurocolato de sodio forma un sol ondulado, algunas veces con tres puntos de contacto de la onda con el tubo; ese sol es pasajero y se gelifica luego nuevamente, pero la zona de la anterior soloidización se puede ver por transparencia. También el glicocolato se regelifica posteriormente.

No siempre se profundiza la histeresis hasta formar una lengüeta; así observamos muchas veces una simple invaginación que pasa de los límites de la invaginación natural de la gelatina pura por retractación del volumen de gel. Suponemos que en esos casos se trata de absorción del agua del gel por la sustancia sólida o líquida en su contacto, o sea por una sineresis activa. Por capila-

ridad esa invaginación debe ser siempre mayor en el centro que en la orilla del recipiente. Esta invaginación se observa con el acetato de sodio y el fosfato de sodio.

La soloidización no es siempre vertical, puede hacerse por etapas horizontales, alternando dos o tres veces el sol con el gel.

Comunmente las capas intermedias de gel son delgadas y poseen trabéculas de sostén en la parte periférica hacia las paredes del tubo. El primer sol superior es fácil de volcar, no así el segundo y tercero, donde se necesita perforar la capa de gel para eliminar el sol.

El tiosulfato, carbonato, acetato, citrato de sodio y el oxalato de potasio producen estos fenómenos. Las trabéculas de sostén y las burbujas de gas son muy visibles en el citrato de sodio.

B) Los casos de hendiduras sin soloidización con retracción del gel son bastantes frecuentes. Así se observan con el fosfato de sodio después de mucho tiempo de contacto del sólido con el gel.

Más rápido actúa en el mismo sentido el sulfato de cobre, y el carbonato y piroantimoniato de sodio, mientras que el sulfato de sodio se acompaña inicialmente de histeresis que luego se reabsorbe.

Dos clases de reacciones periódicas se pueden demostrar: 1º. Precipitaciones de Liesegang, y 2º coagulaciones en líneas cóncavas superpuestas en el gel.

Cuando se pone fosfato de sodio (en sustancia o en solución) en contacto con la gelatina que contiene sales de calcio solubles, se forman anillos de Liesegang de la siguiente característica: Primero, en la parte superior hay una capa ancha, poco turbia, de precipitación de la sal de calcio; esta capa se hace, en su parte inferior, más turbia, reforzándose el precipitado, semejando un anillo. Cuando se usa solución de fosfato de sodio se produce en la parte superior, a muy poca distancia de la invaginación, un enturbiamiento mayor, muy débil pero bien limitado y que toma la forma de un anillo marginal. Sigue a la zona ancha de enturbiamiento una zona libre, alternándose después los anillos con zonas libres, a distancias cada vez mayores, con anillos más delgados, y de precipitaciones más concentradas y mejor limitadas. Parece que la producción de anillos sigue una ley uniforme, general, porque sus distancias, excepto en dos casos anormales en nuestros ensayos, son casi idénticas.

Para poder seguir mejor esta regularidad, hemos señalado en el cuadro adjunto los ensayos con fosfato de sodio y la distancia

de los anillos. (ver cuadro B) Quizás esta precipitación periódica de sales de calcio podría servir para su investigación en microcantidades. El oxalato de amonio no ha producido anillos.

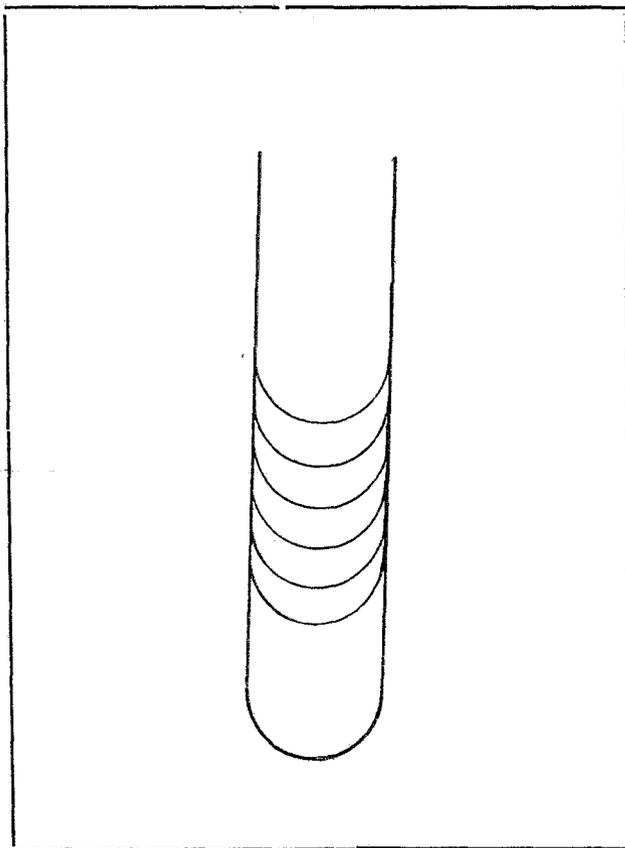
La temperatura influye sobre la producción de los anillos, igualmente influye la concentración de la gelatina y su clase o procedencia, pero no influyen la cantidad y concentración del fosfato de sodio. Hemos ensayado también colocar el fosfato de sodio sólido en la parte inferior, superponiendo la gelatina líquida, que luego se solidificó. Así obtuvimos en la mayor parte de los casos también anillos y algunas veces solo puntitos o estrías blancos, irregularmente repartidos en la gelatina y que eran de fosfato de calcio. En el análisis de las cenizas de la gelatina empleada, llamó la atención la proporción elevada del yon hierro,

CUADRO B.

| Número del tubo | Estado del fosfato de sodio superpuesto al gel | Profundidad de la invagnación | Profundidad de hendidura | Esesor del enturbiamiento general | Distancia al anillo marginal | Esesor del anillo marginal | Area del reforzamiento de la opalescencia | Esesor de la primera zona libre | Esesor del primer anillo | Esesor de la segunda zona libre | Esesor del segundo anillo | Esesor de la tercer zona libre | Esesor del tercer anillo | Esesor de la cuarta zona libre | Esesor del cuarto anillo | Esesor de la sustancia superpuesta | OBSERVACIONES |
|-----------------|--|-------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------------------|---|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------|
| | | m m | m m | m m | m m | m m | m m | m m | m m | m m | m m | m m | m m | m m | m m | m m | |
| 210 | Soluc. conc. | — | — | 17 | — | — | 2 | 3 | 2.5 | 3 | 2 | 5.5 | 1.5 | — | — | 20 | — |
| 223 | Sólido | 8 | — | 25 | — | — | 2 | 2.5 | 2.5 | 4 | 2 | 7 | 1 | — | — | 20 | — |
| 224 | » | 5 | 17 | 22 | — | — | 2 | 3 | 2.5 | 6 | 2 | — | — | — | — | 55 | — |
| 225 | » | 6 | 15 | 17 | — | — | 2 | 3 | 2 | 0.5 | 0.5 | 4 | 1 | — | — | 35 | anormal |
| 226 | » | 6 | 10 | 24 | — | — | 2 | 3 | 2 | 4 | 2 | — | — | — | — | 28 | — |
| 254 | Soluc. conc. | 3 | — | 24 | 1.5 | 0.7 | 2 | 2.5 | 3 | 5.5 | 2 | — | — | — | — | 8 | — |
| 255 | » » | 3.5 | — | 25 | 1.5 | 0.7 | 2 | 2.5 | 3 | 6 | 1.5 | — | — | — | — | 18 | — |
| 256 | » » | 5 | — | 29 | 1.5 | 0.7 | 2 | 2.5 | 3 | 5 | 2 | — | — | — | — | 20 | — |
| 257 | » » | 4.5 | — | 30 | 1.5 | 0.7 | 2 | 3 | 3 | 5.5 | 2 | — | — | — | — | 32 | — |
| 258 | » » | 5 | — | 30 | 1.5 | 0.7 | 2 | 3 | 3 | 5 | 2 | — | — | — | — | 34 | — |
| 259 | Sólido | 6 | — | 28 | no limita. | — | 2.9 | 2.5 | 2.5 | 3 | 2 | 8 | 3 | 11.5 | 1.5 | 30 | tubo largo |
| 260 | Soluc. conc. | 7 | — | 29 | 1.5 | 0.7 | 2.9 | 2 | 2.3 | 5 | 1.9 | 6.5 | 4.5 | 9.0 | 2.5 | 65 | mas a nillos |
| 261 | Soluc. dil. | 2 | — | 14 | 1 | 9.5 | 2 | 4 | 2.5 | — | — | — | — | — | — | 15 | — |
| 262 | » » | 2 | — | 15 | 1 | 0.5 | 2 | 4 | 2.5 | 7.5 | 2 | — | — | — | — | 32 | — |
| 263 | » » | 2 | — | 15 | 1 | 0.5 | 2 | 4 | 2.5 | — | — | — | — | — | — | 31 | — |
| 264 | » » | 2 | — | 15 | 1 | 0.5 | 2 | 4 | 2.5 | 7.0 | 2 | — | — | — | — | 16 | — |
| 265 | Sólido | 4 | 14 | 16 | — | — | 2 | 3 | 2.5 | 5.5 | 2 | — | — | — | — | 27 | — |

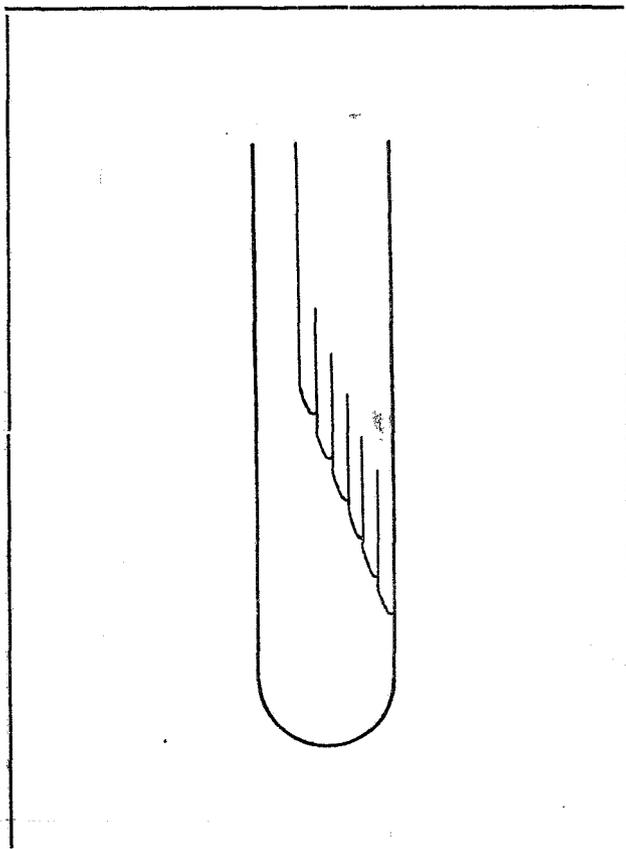
Algunas formas de producción de anillos de Liesegang con fosfato de sodio.

Dos son las sustancias en las cuales nosotros hemos producido rítmicamente reacciones de un gel de gelatina, no implicando estas formas periódicas anillos de Liesegang; son: con el glicocolato de sodio y con el tungstato de sodio. En el primer caso, se presentan en la lengüeta de solidización inmediata y regelificada después de un tiempo, zonas lineares oscuras y claras, cóncavas hacia arriba, coincidiendo el oscurecimiento con una especie de escalón en el adelgazamiento de la parte de solidización, de tal manera que visto de frente, se podría esquematizar así:



Esquema 1°.

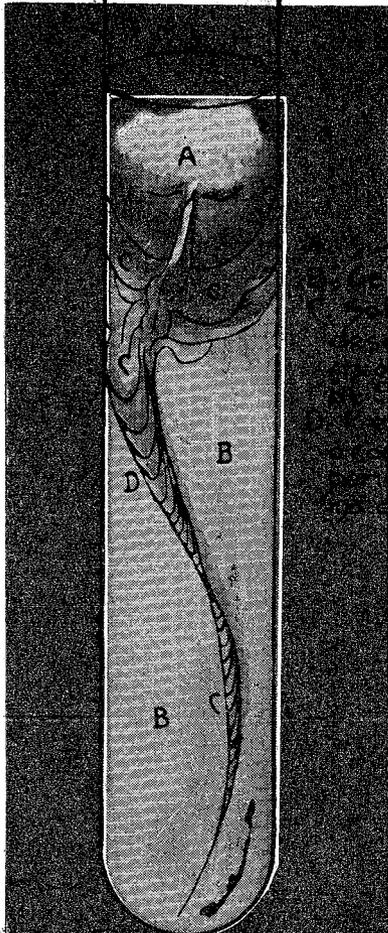
mientras que la vista lateral hace pensar en una forma escalonada o como elásticos de vehículos, presentado por el esquema así:



Esquema 2°.

En el tungstato de sodio se alternan las líneas claras con otras opalescentes de precipitación, pero su regularidad es mucho menor que en el glicocolato de sodio y hasta pueden faltar por completo en muchos casos. Por otra parte, hemos observado un caso en el cual las líneas eran tan frecuentes que refractaban la luz, haciendo ver repetidas veces los colores del arco iris.

Creemos que se trata en ambos casos, en los cuales observamos estos fenómenos tan particulares, de coagulación, y no de precipitación característica y periódica. Nos imaginamos que una vez iniciada la soloidización cae un exceso de sustancia sólida al fondo del sol debido a la gravedad y ahí se coagula al sol y se detiene un tiempo la soloidización hasta que exista en ese lugar tal exceso de sustancia que pueda iniciar una nueva soloidización. El sitio de la coagulación es marcado por una línea de cambio de coloración, en forma de U cóncava hacia arriba.



...stancia solida
...normal
...invaginado
...de arriba ha-
...bajo en forma
...cipitaciones
...gulaciones
...dicas en for-
...de U.

Acción del microscopio sobre la gelatina... invaginación en S; líneas en U. - Vista lateral.

Fig. III.

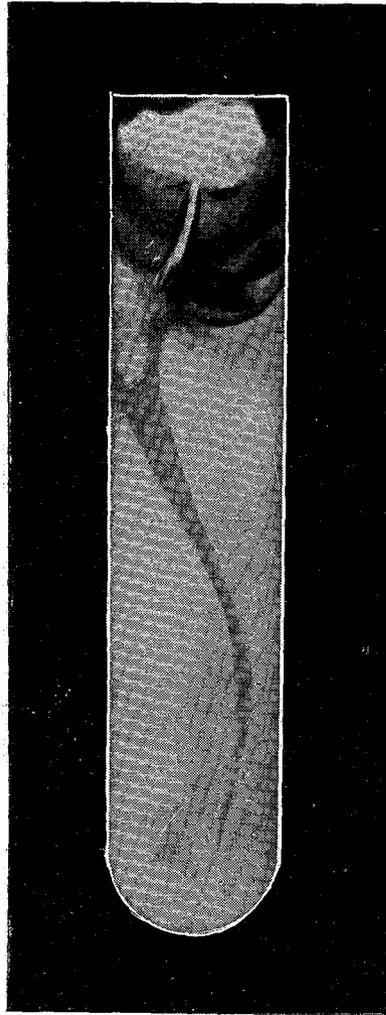
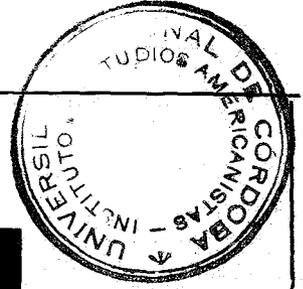
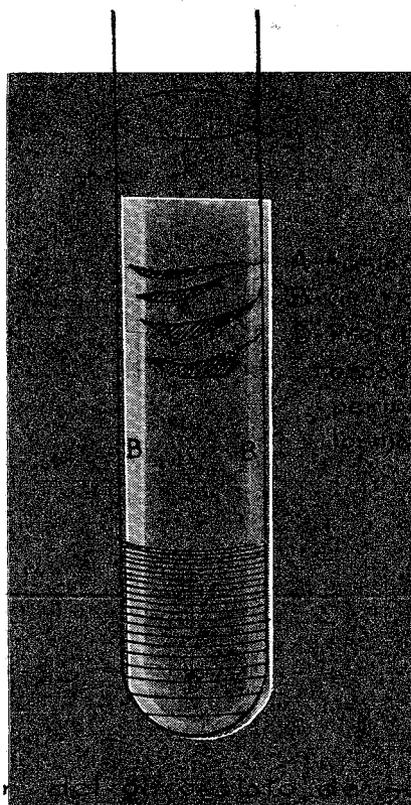


Fig. III.

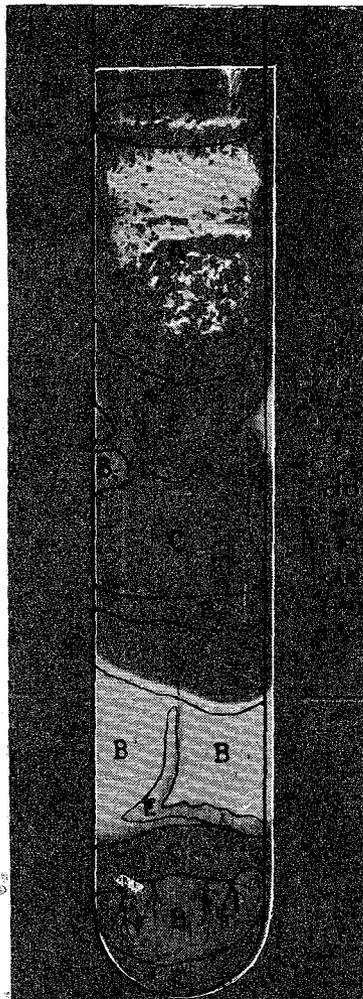
Transparente IV.



Acción de la luz solar
normal
sobre las vibraciones
de las moléculas
de U.

Acción de la luz solar sobre la gelatina gelificada (líneas en U) Vista frontal Fig. IV.

Transparente V.



stancia so
(tanino y
pararado.
l normal.
l color nar
l color par
bo de sol
rmaciones
sol en gel
tando plan

Accio l de ge-
latina. Formaciones irregulares de so-
loidización en etapas horizontales con
dibujos caprichosos.

Se formarían así sucesivamente las otras líneas y mientras menos sustancia cae cada vez en la parte solidizada, más se adelgaza. Serían, pues, verdaderos eslabones de coagulación.

En el glicocolato la regelificación es completa, no así en tungstato, donde siempre subsiste el estado de sol en una zona límite de las líneas.

Llamamos estas líneas U por su formación cóncava, con abertura hacia arriba.

Ahora, en cuanto a la reacción química se concibe como coagulación en el tungstato de sodio, mientras que en el glicocolato de sodio esta explicación no es enteramente adecuada. Máxima es difícil una teorización sobre el proceso con el glicocolato, cuando ni la glicocola, ni el ácido taurocólico o sus sales, ni ningún ácido aminado que hemos ensayado han dado un fenómeno parecido de reacción periódica. La forma de solidización ha sido en algunos casos muy parecida. Con la bilis seca obtuvimos en algunos casos líneas en U muy poco pronunciados, que debido a la difusión de los colorantes pronto no se distinguieron más.

3° NUEVA FORMA DE PRECIPITACION PERIODICA
EN FORMA DE U

por el Profesor  GUILLERMO V. STUCKERT

La opinión del Prof. Wo. Ostwald, expresada en su carta de fecha 28 de agosto del año pasado, sobre la forma particular de precipitaciones que obtuvimos nosotros en el Laboratorio de Química Biológica de Córdoba, es la siguiente, traducida del alemán: "Se trata de una parcial solvatación y coagulación de la gelatina por la glicocola (glicocolato de sodio). Una doble acción semejante nos es bien conocida, y probablemente la dan todos los ácidos en concentraciones adecuadas. Habría que reproducir los ensayos, dar una receta para que cualquier investigador pueda repetirla fácilmente, y habría, también que probar si los ácidos aminados o ácidos orgánicos débiles producen semejante efecto".

Hemos seguido las ideas sugeridas por el profesor Ostwald y, efectivamente, hemos podido comprobar que muchos ácidos y también sales tienen ese efecto doble, del cual él mismo habla junto con Kuhn ⁽¹⁾ diciendo que es probable que los ácidos y muchas otras sustancias den esos fenómenos. La forma heterogénea de presentarse esta parcial solvatación y coagulación, queda indicada en nuestro artículo anterior, y según vemos allí, puede ser: nula, total o parcial, teniendo en este último caso las siguientes formas: a) soloidización central o lateral en forma de S o en ondulaciones serpentinadas; b) en forma simple de lengüeta; c) en forma de sol y gel horizontalmente superpuestos o con trabéculas irregularmente dispuestas.

Hemos indicado, como en algunos de nuestros ensayos observamos, el fenómeno a) con anillos en U en la parte soloidizada e invaginada.

Estas formaciones serían, según nuestra anterior opinión, un reforzamiento local de la coagulación, explicable por los esquemas que también consignamos anteriormente.

Sin embargo, después de la repetición en muchos ensayos de

(1) Página 234, Kolloidz. XXX.

líneas en U, creemos no poder sostener esa explicación. Es cierto que hasta ahora solo con el glicocolato y tungstato de sodio obtuvimos el fenómeno, probando más de mil distintos cuerpos.

Para la obtención de los anillos comprobamos que no todas las gelatinas los dan, que la concentración óptima para ellas es de 3 %, que el contenido en calcio de la gelatina usada era de 0.9168 0/00, y que además esa gelatina contenía más sales de hierro que otras; que el tungstato da sobre cuatro ensayos solo en uno las líneas, en los otros debido a la opalescencia extrema del ensayo no sería posible verlos, y eso efectuándolo en las mismas condiciones; que las líneas no se han obtenido con soluciones de las sales indicadas, sino con sustancia sólida. No hemos obtenido anillos en placas de gelatina, lo que estaría quizás en favor de la teoría expresada en mi primera comunicación, sin embargo hay factores que hacen poco probable nuestra primera tesis. Así observamos que la difusión del glicocolato es lenta, que la soloidización de la gelatina es más rápida; tan cierto es esto que la gelatina se encuentra coloreada en un amplio halo alrededor de la invaginación líquida. No es menos cierto que no conocemos bien la clase de reacción química o físico-química entre el glicocolato y la gelatina, y del tungstato solo sabemos que coagula a esta. En el caso del glicocolato, no hay nada que nos haga creer en una coagulación: las líneas son transparentes y solo cambian su coloración con regularidad rítmica, análoga a los anillos de Liesegang, con la única diferencia, de que en éstos son los anillos verdaderos precipitados, es lo que parece ocurrir también con el tungstato. Con esta última sustancia se notan en las líneas gran irregularidad, pareciendo que no hubiera difusión igual; además existe la dificultad de visión de los anillos en sus partes claras y oscuras.

Hemos podido demostrar líneas con la bilis seca, pero el gran poder de difusión de los colorantes de la bilis, impide muy pronto toda visión buena del fenómeno.

Ensayamos igualmente el tanino, encontrando que la solvatación parcial no es invaginada, que la difusión es muy irregular, que no hay anillos, observándose trabéculas gelvatizadas y otras solvatizadas; las primeras con una acción del tanino sobre la gelatina, acción que se traduce con una coloración oscura: café, en dibujos caprichosos de líneas paralelas y también entrecruzadas, (ver fotografía) tomando en algunos casos toda una coloración nacarada con sus diferentes tonos de arco iris en la luz. En raros casos encontramos este último también con el tungstato por lo que suponemos que se trataría de una yuxtaposición estrecha de ani-

líneas en U, creemos no poder sostener esa explicación. Es cierto que hasta ahora solo con el glicocolato y tungstato de sodio obtuvimos el fenómeno, probando más de mil distintos cuerpos.

Para la obtención de los anillos comprobamos que no todas las gelatinas los dan, que la concentración óptima para ellas es de 3 %, que el contenido en calcio de la gelatina usada era de 0.9168 o/oo, y que además esa gelatina contenía más sales de hierro que otras; que el tungstato da sobre cuatro ensayos solo en uno las líneas, en los otros debido a la opalescencia extrema del ensayo no sería posible verlos, y eso efectuándolo en las mismas condiciones; que las líneas no se han obtenido con soluciones de las sales indicadas, sino con sustancia sólida. No hemos obtenido anillos en placas de gelatina, lo que estaría quizás en favor de la teoría expresada en mi primera comunicación, sin embargo hay factores que hacen poco probable nuestra primera tesis. Así observamos que la difusión del glicocolato es lenta, que la soloidización de la gelatina es más rápida; tan cierto es esto que la gelatina se encuentra coloreada en un amplio halo alrededor de la invaginación líquida. No es menos cierto que no conocemos bien la clase de reacción química o físico-química entre el glicocolato y la gelatina, y del tungstato solo sabemos que coagula a esta. En el caso del glicocolato, no hay nada que nos haga creer en una coagulación: las líneas son transparentes y solo cambian su coloración con regularidad rítmica, análoga a los anillos de Liesegang, con la única diferencia, de que en éstos son los anillos verdaderos precipitados, es lo que parece ocurrir también con el tungstato. Con esta última sustancia se notan en las líneas gran irregularidad, pareciendo que no hubiera difusión igual; además existe la dificultad de visión de los anillos en sus partes claras y oscuras.

Hemos podido demostrar líneas con la bilis seca, pero el gran poder de difusión de los colorantes de la bilis, impide muy pronto toda visión buena del fenómeno.

Ensayamos igualmente el tanino, encontrando que la solvatación parcial no es invaginada, que la difusión es muy irregular, que no hay anillos, observándose trabéculas gelvatizadas y otras solvatizadas; las primeras con una acción del tanino sobre la gelatina, acción que se traduce con una coloración oscura: café, en dibujos caprichosos de líneas paralelas y también entrecruzadas, (ver fotografía) tomando en algunos casos toda una coloración nacarada con sus diferentes tonos de arco iris en la luz. En raros casos encontramos este último también con el tungstato por lo que suponemos que se trataría de una yuxtaposición estrecha de ani-

los que provoca el fenómeno óptico. ¿Se trataría en el tanino, también, de anillos? Para determinarlo deberían hacerse investigaciones con cortes microscópicos, lo que no es posible, porque el endurecimiento con formol y el frío les hace cambiar totalmente su aspecto.

Con el glicocolato aparecen las líneas mejor a las 48 horas, y después van borrándose poco a poco hasta que a los 10 o 15 días no son más visibles. Con el tungstato no sucede lo mismo, porque una vez perceptibles estas líneas, no se borran más y se les ve durante meses.

Según nuestra opinión, se trataría en los casos del glicocolato de sodio, del tungstato de sodio y quizás del tanino de una nueva forma de reacciones periódicas en la gelatina, con o sin coagulación o diferencias de coloración, que se realizan rítmicamente durante el tiempo que esas sustancias difunden a través de la gelatina al estado de sol. Las explicaciones que se admiten para los anillos de Liesegang y la teoría aceptada por nosotros en nuestra primera comunicación, no son todavía suficientes para nuestras precipitaciones periódicas en forma de U.
