

La teoría de Ostwald-de Izaguirre sobre adsorción en disolución.

Parte 1. Génesis y presentación de la teoría

Juan M. D. Tascón

Resumen: Se inicia un breve recorrido histórico alrededor de la teoría formulada en 1922 por Wolfgang Ostwald y Ramón de Izaguirre para la adsorción en disolución, examinando las circunstancias en que la misma se gestó. Tras exponer los datos biográficos de los autores anteriores a la elaboración de la teoría, se hace una breve exposición de sus contenidos y se identifican las publicaciones posteriores de los autores en el campo de la adsorción.

Palabras clave: Historia de la química, ciencia de superficies, adsorción, JAE, teoría de Ostwald-de Izaguirre.

Abstract: A brief historical account on the theory proposed in 1922 by Wolfgang Ostwald and Ramón de Izaguirre for adsorption from solution is initiated with an examination of the circumstances under which that work was generated. After providing some biographic data of the authors prior to their formulation of the theory, a concise overview of the theory is presented. This is followed by an identification of further publications from both authors in the field of adsorption.

Keywords: History of chemistry, surface science, adsorption, JAE, Ostwald-de Izaguirre theory.

Introducción

Han transcurrido poco más de 90 años desde la publicación de un artículo¹ de singular relevancia en el campo de la adsorción y la química de superficies en general, uno de cuyos autores fue español. En el presente trabajo haremos un recorrido histórico alrededor de la teoría allí propuesta, comenzando en esta primera parte con una exposición de los antecedentes, tanto científicos como biográficos. Ello va seguido de una presentación de los aspectos esenciales de dicha teoría. En la segunda parte del trabajo añadiremos datos biográficos posteriores a la formulación de la teoría de Ostwald-de Izaguirre y analizaremos el impacto y repercusión de la propia teoría o de partes de la misma.

La aparición de esta teoría tuvo lugar en una época de especial brillantez para la química de superficies (y para la ciencia en general) en la que se recogían los frutos de la inusitada actividad científica que tuvo lugar en las tres últimas décadas del siglo XIX y la primera del XX. En dicho período se produjo una verdadera revolución en el conocimiento del átomo y de la radiación electromagnética a través de descubrimientos tales como los rayos catódicos, el efecto fotoeléctrico, los rayos X, la radiactividad, los principios de la mecánica cuántica o los modelos atómicos de Rutherford y Bohr.



J. M. D. Tascón

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC
Apartado 73, 33080 Oviedo
C-e: tascon@incarcsic.es

Recibido: 01/07/2013. Aceptado: 15/08/2013.

La química de superficies en la segunda década del siglo XX

Ramón y Cajal² identificó en su día determinados períodos en los que se realizan en serie, y como por generación espontánea, grandes progresos científicos, y ponía como ejemplos la época del Renacimiento y los (entonces recientes) descubrimientos del argón, los rayos X y la radiactividad. Más recientemente, Lifshin³ ha señalado que los descubrimientos de aquel intenso período de inicios del siglo XX proporcionaron los fundamentos físicos de la mayoría de los instrumentos y metodologías que utilizamos hoy en día, que tan sólo era necesario implementar y/o perfeccionar. No obstante, esto último aún requirió su tiempo, y un buen ejemplo lo constituye la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), que hoy nos puede parecer muy actual pero cuyo fundamento, el efecto fotoeléctrico, fue descubierto por Hertz ya en 1887.

La química de superficies no se podía sustraer al efecto beneficioso de aquel torrente de ideas, y la teoría de Langmuir, uno de los grandes hitos en esta rama de la ciencia, está datada de modo preciso en 1918, año en el que Irving Langmuir (1881-1957) publica su famoso trabajo sobre la adsorción de gases en superficies planas de vidrio, mica y platino.⁴ Es bien sabido que Langmuir dedujo su conocida ecuación cinéticamente (posteriormente llegaría la derivación termodinámico-estadística). Poco después vendrían el desarrollo del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood en 1927, la concesión del premio Nóbel de Química a Langmuir en 1932 y la formulación en 1938, como extensión de las hipótesis de su teoría, de la omnipresente ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET).⁵

Es inevitable en este punto mencionar la ecuación propuesta por Herbert Freundlich (1880-1941), que muchos datan en los años 20, fecha de la publicación de un famoso libro de dicho autor.⁶ Sin embargo, Freundlich utilizaba ya al menos 15 años antes^{7,8} ese tipo de ecuaciones potenciales que tan bien describen la adsorción por los sólidos reales. La ecuación de Freundlich (denostada a menudo en comparación con la de

Langmuir por su origen empírico) se ajusta muy bien a la imperfección de los sólidos reales y es útil, entre otras muchas cosas, para la determinación del área superficial,⁹ que, a fin de cuentas, suele ser la aplicación más buscada de las medidas de adsorción.

Otro hito relacionado con la ciencia de superficies en aquellos años fue la concesión, en un breve margen de tiempo, de dos premios Nobel en el área de la catálisis: el de 1909 a Wilhelm Ostwald (1853-1932) y el de 1918 a Fritz Haber (1868-1934). El primero desarrolló la mayor parte de su labor en la Universidad de Leipzig (Alemania) y, como es bien conocido, su campo de actuación no se limitó a la catálisis sino que cubrió otras áreas de aquello que a partir de él se llamaría química física: equilibrio químico, cinética, electroquímica, etc. Por su parte, Fritz Haber, cuyo nombre ha quedado inevitablemente ligado a la síntesis catalítica del amoníaco, vivió una vida plena de realizaciones, aunque con numerosos altibajos. En 1911 le fue encomendada la dirección de un importante centro de investigación situado en Berlín, el *Kaiser Wilhelm Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie*, en el que, durante los años 20, acogió a científicos a quienes, al menos en teoría, concedía completa libertad de líneas de trabajo. Dos de estos científicos directores de sección del Instituto fueron el ya citado Freundlich y otro famoso nombre en la ciencia de superficies, Michael Polanyi (1891-1976), primer autor de apellido húngaro con quien nos topamos y de quien volveremos a hablar porque, entre otras cosas, desarrolló una teoría sobre adsorción en disolución que ha representado una alternativa clásica a la tratada en el presente trabajo.

Para completar la puesta en escena, diremos que la situación científica en España en 1922 pasaba aproximadamente por el ecuador del periodo denominado *Edad de Plata de la Cultura española*.^{10,11} La concesión a Ramón y Cajal del premio Nóbel en 1906 propició la creación, al año siguiente, de la *Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas* (JAE), en cuyo marco se fundó en 1910 el *Laboratorio de Investigaciones Físicas*.¹² Resulta reconfortante leer algunas bien motivadas resoluciones producidas en dicha época, como aquella¹³ en la que años después se adjudican varios cargos del entonces denominado *Instituto Nacional de Física y Química* a los profesores Enrique Moles, Julio Palacios, Miguel A. Catalán y Julio Guzmán, justificándose sus nombramientos con la publicación (¡en la propia *Gaceta de Madrid*!) de extractos de sus respectivos currículos científicos, en los que se aportan argumentos de calidad muy actuales basados, por ejemplo, en las citas recibidas por sus publicaciones. Una de las políticas de la JAE era promover las estancias de investigadores españoles en centros extranjeros de renombre mediante la concesión de lo que entonces se conocía como pensiones.¹⁴ Una de esas pensiones, concedida al recién doctor Ramón de Izaguirre y Porset a comienzos de 1921, posibilitaría su estancia en Leipzig con Wolfgang Ostwald y, por ende, la publicación al año siguiente del artículo¹ que constituye el *leit motiv* del presente trabajo.

La figura de Wolfgang Ostwald

Para evitar posibles confusiones nos adelantaremos a señalar que el coautor alemán de la publicación no fue el antes aludido Wilhelm Ostwald, sino su hijo, (Carl Wilhelm) Wolfgang Ostwald (1883-1943) (Figura 1). Haciendo un

juego de palabras, podríamos decir que los expertos en ciencia coloidal consideran a Ostwald hijo como uno de los *padres* de esta especialidad, al igual que Ostwald padre lo fue de la química física moderna. Wolfgang Ostwald aparece frecuentemente aludido en la literatura como *Wo. Ostwald* para diferenciarle de su padre (*Wi. Ostwald*), con quien comparte no sólo apellido e inicial del nombre, sino también centro de trabajo, ya que ambos profesaron en la Universidad de Leipzig. De hecho, en el año de publicación del artículo aquí objeto de análisis *Wi. Ostwald* llevaba ya oficialmente jubilado 16 años, aunque había seguido activo en ciencia; precisamente en 1922 cesa como editor del *Zeitschrift für physikalische Chemie*¹⁵ que él mismo había fundado 35 años antes con sus colegas Svante August Arrhenius y Jacobus Henricus van't Hoff.



Figura 1. Retrato de Wolfgang Ostwald (reproducida de la ref. 21, con permiso de *American Chemical Society*).

Existió una vinculación española con aquel centro previa a la estancia en el mismo de R. de Izaguirre, ya que su director de tesis, Enrique Moles, había estado pensionado en 1909-10 por la JAE^{16,17} en Leipzig, trabajando en el laboratorio fundado por *Wi. Ostwald* sobre la solubilidad de gases en disoluciones acuosas de glicerina y ácido isobutírico.¹⁸

La gran labor desarrollada por *Wo. Ostwald* en química de superficies hace que no necesite mucha presentación, sobre todo para los especialistas en coloides. Pero se hace necesario aportar algunos datos para diferenciarle claramente de *Wi. Ostwald*, figura abrumadora por el peso y la calidad de sus realizaciones. Nacido, como su padre, en Riga, ciudad que entonces (1883) formaba parte del Imperio Ruso, recibió su educación en Leipzig, a donde *Wi. Ostwald* se había trasladado como profesor en 1886. El ambiente científico en que se desarrolló su infancia y juventud propició desde muy pronto su interés por la ciencia, habiendo publicado su primer artículo¹⁹ a la tempranísima edad de 15 años.

Tras graduarse en zoología en Leipzig, *Wo. Ostwald* realizó un postdoctorado en Berkeley (1904-06), donde trabajó en el campo de la fisiología animal. Se considera²⁰ que su evolución hacia el campo de los coloides se produjo en Berkeley, y que ello se materializó a su vuelta a Leipzig en 1906; de hecho, ese mismo año inicia su larga andadura editorial al frente del *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*. Por tanto, y aunque en la esfera familiar pudiese

recibir mucha formación químico-física, el joven Ostwald debió llegar a la ciencia de los coloides desde el ámbito de la biología animal. Quizá ello propiciase el que, tal como su biógrafo Ernst A. Hauser puntualizó en su día,²¹ el campo que cultivó Wo. Ostwald no fue precisamente el de la química física coloidal, ni tan siquiera el de la química coloidal, sino el de la *ciencia coloidal*, disciplina más amplia que abarca las implicaciones de este estado de la materia en otros campos, en particular el de las ciencias de la vida. Este concepto fue acuñado por Ostwald en su conocido libro²² sobre lo que él denominó *El mundo de las dimensiones despreciables*. Es interesante observar cómo, casi un siglo después, permanece vivo el concepto de la ciencia coloidal como ciencia transversal que constituye un punto de encuentro de la física, la química, la biología y la tecnología.²³ También permanecen inmutables los límites que Wo. Ostwald fijó en su día para el dominio coloidal (1-100 nm), devenidos actualmente en límites del dominio de la nanociencia, a la que, quizá por esa razón, algunos autores²⁴ consideran no como una ciencia nueva sino simplemente como una etapa más de un continuo en la historia de la ciencia, anclada en aquella ciencia coloidal desarrollada de modo independiente por Wo. Ostwald y Richard Zsigmondy.

El 8 de abril de 1924, el diario *ABC* anunciaba un ciclo de 5 conferencias de Wo. Ostwald sobre varios aspectos de la ciencia de los coloides (tanto de tipo fundamental como aplicada a alimentos), que se iniciaban aquel mismo día y se impartirían a lo largo de casi todo un mes en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid. Poco antes (27 de enero de 1924), el mismo periódico había publicado una reseña sobre una conferencia impartida por R. de Izaguirre en el Colegio de Farmacéuticos de Madrid sobre *Temas de coloide-química*. Por la proximidad de fechas parece que la de R. de Izaguirre serviría como introducción al ciclo de conferencias de Wo. Ostwald.

Glick²⁵ ha mencionado las disertaciones de Wo. Ostwald en 1925 (sic) en el marco de una serie de frecuentes encuentros, a mediados de los años 20, de la comunidad científica española con científicos extranjeros del calibre más elevado, particularmente alemanes e italianos; disertaciones que, en palabras de dicho autor, “se sumaron simplemente a la recientemente adquirida pátina de respetabilidad científica internacional, por medio de la cual Madrid y Barcelona se habían convertido en paradas del circuito internacional de conferencias”. Debieron ser varias las visitas de Wo. Ostwald a nuestro país, porque Oesper,²⁰ en su semblanza biográfica de este investigador, coloca a España en primer lugar en la lista de países a los que repetidamente viajó en su afán de sembrar conocimientos sobre la ciencia coloidal.

Ramón de Izaguirre. Datos biográficos anteriores a 1922

S. Arribas²⁶ aporta varios datos sobre la vida de R. de Izaguirre, ilustrados con una fotografía equivalente a la que presentamos en la Figura 2 [tomada de la orla de la promoción de 1940 de la Facultad de Ciencias (Sección de Químicas) de la Universidad de Oviedo]. Según dicho autor, R. de Izaguirre se licenció en la Universidad de Oviedo, hizo su doctorado en Madrid con E. Moles y fue director de la fábrica de amoníaco

sintético de la Sociedad Ibérica del Nitrógeno en Langreo (Asturias). El que hiciera los estudios de licenciatura en química en la Universidad de Oviedo es verosímil aunque algo ajustado en el tiempo, ya que se incorporó al doctorado en Madrid en el curso 1918-19 (ver párrafo siguiente) mientras que los estudios de licenciatura en la Sección de Químicas no fueron creados como tales en Oviedo hasta 1913,²⁷ tras la restauración en 1895 de la Facultad de Ciencias (Sección de Físico-Matemáticas).^{28,29} En cualquier caso, en el prólogo a su discurso de apertura del curso 1940-41 de la misma Universidad,³⁰ R. de Izaguirre afirma haber sido alumno, primero del Instituto Nacional, y después de la propia Universidad (que en aquella época compartían el edificio histórico de la calle San Francisco de Oviedo), lo que no nos deja lugar a dudas sobre cuál fue su *alma mater*.



Figura 2. Fotografía de Ramón de Izaguirre, tomada de la orla de la promoción de 1940 de la Facultad de Ciencias (Sección de Químicas) de la Universidad de Oviedo.

Las Memorias de la JAE arrojan datos sobre la etapa de R. de Izaguirre como doctorando en Madrid, desarrollada en el *Laboratorio de Investigaciones Físicas* antes aludido, que dirigía Blas Cabrera y Felipe (1878-1945) y cuya Sección de Química Física estaba a cargo de Enrique Moles y Ormella (1883-1953). En los años que nos competen (alrededor de 1920), este laboratorio estaba situado en el entonces denominado *Palacio de la Industria y Bellas Artes*, amplio edificio del paseo de la Castellana hoy compartido por el Museo Nacional de Ciencias Naturales y la ETS de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid;¹² y allí debió permanecer hasta su traslado en 1932, con el nuevo nombre de *Instituto Nacional de Física y Química*, al llamante *edificio Rockefeller* (hoy sede del Instituto de Química Física “Rocasolano” del CSIC). La memoria correspondiente a 1918-1919 indica³¹ que R. de Izaguirre inició su labor en Madrid participando en lo que se denominaban Prácticas de Químico-Física, así como en las de Electroanálisis y Electroquímica y el inicio de un trabajo de investigación sobre complejos cianurados mediante medidas fisicoquímicas que arrojaban información sobre los equilibrios químicos y complejos formados en función de la temperatura. La siguiente Memoria de la JAE, correspondiente a 1920-21,³² ya indica que dicho trabajo había sido completado y presentado por su autor como tesis de doctorado en la Facultad de Ciencias

(huelga decir que de la Universidad Central, única facultada en aquellos años para otorgar grados de doctor en España).

Los resultados de la tesis de R. de Izaguirre fueron publicados en los *Anales de la Sociedad Española de Física y Química* (en adelante, *Anales*), en un extenso artículo³³ de 61 páginas. El objetivo era poner orden en el estado de conocimientos entonces disponible sobre los compuestos cianurados de Cu(II), ya que si bien los compuestos equivalentes de Cu(I) estaban bien caracterizados, en el caso de Cu(II) la literatura mostraba datos escasos y contradictorios. En el planteamiento del trabajo se expone con meridiana claridad la necesidad de estudiar este tipo de compuestos (inestables y/o lábiles) por métodos fisicoquímicos y no simplemente químicos debido a la multiplicidad de posibles equilibrios y las consiguientes variaciones de composición. También fueron múltiples las técnicas fisicoquímicas utilizadas en aquel trabajo: crioscopías, medidas de potenciales, puntos de congelación, densidades, viscosidades, calores de reacción, coeficientes de temperatura de la conductividad y efectos de la temperatura sobre los puntos de congelación y los potenciales. Las conclusiones, también muy claramente expuestas, apuntan a la importancia de utilizar reactivos muy puros, mostrando que parte del estado de confusión anterior era debido a que se habían utilizado mezclas de varios productos en lugar de las tres especies identificadas en ese trabajo: $K_2[Cu(CN)_4]$, $CuK_2[Cu_2(CN)_8]$ y $Cu[Cu(CN)_4]$. El artículo va firmado por E. Moles y R. de Izaguirre con fecha de diciembre de 1920, y su tema se aparta bastante de las demás líneas de trabajo del grupo investigador de Moles.¹⁶ De hecho, las numerosas relaciones de publicaciones, tanto del propio Moles^{16,34} como del *Laboratorio de Investigaciones Físicas*,³⁵ contienen un único trabajo publicado conjuntamente por ambos autores, que es el antes aludido. De igual modo, el tema de trabajo postdoctoral de R. de Izaguirre tanto en Alemania como a su vuelta a Madrid se aleja de las líneas típicas de su maestro, quien probablemente quiso encomendarle el desarrollo de una nueva línea de trabajo sobre química de superficies y coloides en el *Laboratorio de Investigaciones Físicas*.

La tesis de R. de Izaguirre obtuvo el premio extraordinario del grado de doctor, tal como lo recoge una reseña publicada en *ABC* el 2 de octubre de 1921, de acuerdo con la cual el día anterior habían sido entregados por Alfonso XIII una serie de premios de doctorado concedidos, entre otros, a E. Moles (Sección de Ciencias Químicas) y a R. de Izaguirre (Sección de Ciencias Naturales). Esa sorprendente concesión simultánea a maestro y discípulo de premios del mismo nivel se justifica porque en el caso de E. Moles se trataba del cuarto doctorado que conseguía, éste en Ciencias Químicas por la Universidad Central (1920); los anteriores¹⁶ lo eran en Farmacia, Universidad Central (1906); Ciencias Químicas, Universidad de Leipzig (2010);^{36,37} y Ciencias Físicas, Universidad de Ginebra (1916).³⁸ No nos resistimos a indicar, aun saliéndonos del tema, que en aquella misma reseña de premiados por la Universidad Central aparecen otros nombres ilustres: Manuel Lora Tamayo (a quien se concedía el premio de la Fundación docente Rodríguez Cala a favor de la Facultad de Ciencias), y Joaquín Garrigues y Díaz-Cañabate (entonces ganador del premio extraordinario de licenciatura en la Facultad de Derecho).

A comienzos de 1921, la JAE concede a R. de Izaguirre una pensión para el extranjero que comenzaría a disfrutar el día 28 de marzo de 1921.³⁹ Las proliferas memorias de la JAE constituyen una valiosa fuente de información sobre la actividad de R. de Izaguirre en Leipzig, pero antes merece la pena pararnos un momento a reflexionar sobre el bagaje científico que el joven doctor debía aportar, ya que en el plazo de sólo un año aparece publicada la teoría generalizada sobre la adsorción en disolución.¹ Pues bien, R. de Izaguirre aportaría experiencia en una amplia serie de métodos experimentales de investigación fisicoquímica así como detallados conocimientos sobre equilibrios de formación de complejos de coordinación y reacciones redox; pero nada en la extensa publicación derivada de su tesis³³ sugiere que el nuevo doctor poseyera formación específica en el campo de la adsorción. Lo que sí es muy probable es que aportara una sólida formación metodológica adquirida en aquel ejemplar *Laboratorio de Investigaciones Físicas*.

Volviendo a Wo. Ostwald, un repaso de sus publicaciones anteriores a esa fecha muestra que tampoco él poseía un amplio currículum previo en el campo de la adsorción: su primera publicación en este campo (concretamente, sobre electroadsorción)⁴⁰ aparece precisamente en 1922. Todas sus publicaciones anteriores versaban sobre biología animal o sobre coloides, por lo que resulta sorprendente la elaboración, en tan poco tiempo, de una teoría generalizada y con una razonable repercusión posterior (siendo, de hecho, el quinto artículo más citado de Wo. Ostwald de su producción de más de 200 artículos).

La teoría de Ostwald-de Izaguirre

El artículo aquí objeto de interés¹ fue publicado en *Kolloid Zeitschrift*, revista así denominada entre 1913 y 1961, habiendo cambiado de nombre a lo largo de la historia casi tantas veces como nuestros *Anales*. Así, desde su fundación en 1906 (por Wo. Ostwald, como antes dijimos) hasta 1913 se la había denominado *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*. Muy posteriormente, de 1962 a 1973, el nombre cambió a *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*. Y, desde 1974 hasta la actualidad, se trata de la conocida revista *Colloid & Polymer Science*.

El artículo parte de una clasificación de las curvas experimentales de adsorción, según sus formas, en los ocho tipos que se presentan en la Figura 3. En todos los casos se representa la diferencia de concentraciones entre la disolución original y la de equilibrio frente a esta última. Se considera como *normal* el tipo de isoterma descrito con el número 1 (correspondiente, por ejemplo, a la adsorción sobre carbón de ácidos orgánicos en disoluciones acuosas diluidas), del que el tipo 2 sería un caso particular correspondiente a la zona de validez de la ley de Henry. Los demás tipos se consideran como anómalos. Los tipos 3 y 4 difieren entre sí en la curvatura convexa hacia el eje de abscisas mostrado por el tipo 4. Los 5 y 6 se caracterizan por el corte con el eje de abscisas y la prolongación hacia una zona de adsorción *negativa*, que en el caso de la curva tipo 7 muestra una posterior tendencia ascendente, mientras que el tipo 8 es lineal y con adsorciones *negativas* en todo el intervalo de concentraciones.

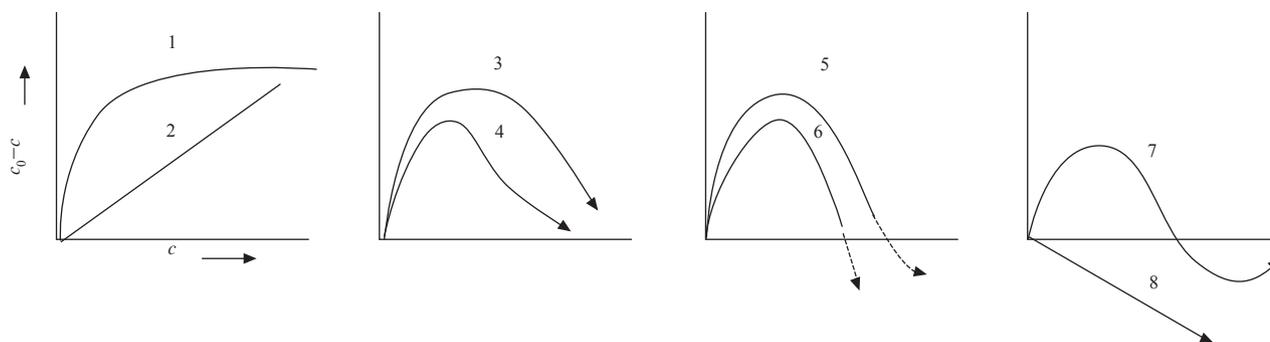


Figura 3. Los ocho tipos de isothermas de adsorción en disolución identificados por Ostwald y de Izaguirre (adaptada de la ref. 1).

Este inicio del artículo guarda un curioso paralelismo con el planteamiento de otro artículo que 18 años más tarde conduciría a la más famosa clasificación de isothermas de adsorción de gases en sólidos, la de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT)⁴¹. En ambos casos, los autores identifican de manera muy breve y esquemática las formas de las isothermas e indican ejemplos de sistemas reales en los que cada una de ellas se da. Ambos trabajos han dado lugar a clasificaciones de isothermas con larga pervivencia, y sin, embargo, la parte dedicada a la clasificación es muy breve, mientras que el grueso de ambos artículos está en el desarrollo de ecuaciones aplicables a un conjunto lo más amplio posible de situaciones (en suma, el concepto de teoría).

En la siguiente sección del artículo, Ostwald y de Izaguirre analizan las ecuaciones matemáticas que habían sido propuestas con anterioridad para describir estas curvas. Los autores señalan como propósito el no limitarse a elaborar un mero listado de las mismas, sino realizar un estudio crítico de las ecuaciones existentes. Parten de una ecuación propuesta por Boedecker en 1859, que en esencia no es otra cosa que la después conocida como ecuación de Freundlich, y describen el desarrollo posterior de relaciones cuantitativas entre cantidad adsorbida y concentración, considerando tres factores principales: el efecto de la masa de adsorbente, el comportamiento para concentraciones muy elevadas de soluto y la adsorción simultánea del disolvente.*

Tras la exposición de antecedentes viene lo que es quizá la aportación más original de Ostwald y de Izaguirre: su hipótesis de considerar que, cuando un adsorbente se pone en contacto con una disolución, una parte de la propia disolución se fijará en la superficie del adsorbato. Ello excluye la adsorción *seca* y exclusiva del soluto (que era lo que consideraban hasta entonces la mayoría de los investigadores). Los autores llegan a proponer que se hable de adsorción *de* disolución en lugar del término habitual de adsorción *en* disolución. La disolución que se encuentra en estado adsorbido tendrá una concentración diferente de la del resto del líquido, por lo que la teoría desarrollada presenta la adsorción como un proceso de separación de

* En mezclas de dos líquidos completamente miscibles y con un intervalo amplio de proporciones relativas puede tener poco sentido hablar de soluto y disolvente. Utilizaremos esta terminología por compromiso con lo establecido en la bibliografía relativa a este tema, donde se denomina soluto al que inicialmente se encuentra en menor concentración.

la disolución en dos *capas* líquidas, aunque los autores no se pronuncian en cuanto a si se las puede considerar o no como dos fases distintas en el sentido estrictamente termodinámico.

Ostwald y de Izaguirre proponen dos métodos diferentes para establecer relaciones cuantitativas para la *separación en dos capas* de la disolución que se pone en contacto con un adsorbente. Comienzan presentando el método que consideran más sencillo e intuitivo, aunque menos riguroso, consistente en ensayar de modo sistemático series de números ficticios que conduzcan a los tipos de curvas indicados en la Figura 3. Los autores llegan a una serie de curvas hipotéticas que se presentan en la Figura 4, que utiliza las mismas coordenadas que la Figura 3. El tipo I correspondería al caso en que no se adsorbiese nada de disolvente, sino tan solo el soluto, y ello siguiendo una función logarítmica. La cantidad adsorbida, medida como diferencia entre las concentraciones inicial y de equilibrio, pasa por un máximo a concentraciones intermedias, disminuyendo para llegar a cero a la máxima concentración. En los tipos del II en adelante se suponen cantidades crecientes de disolvente adsorbidas, con lo que van apareciendo tramos en la zona negativa respecto al eje de ordenadas. El tipo V, con un máximo y un mínimo bien definidos, se correspondería con el tipo 7 de la Figura 3. Finalmente, en el tipo VI es la adsorción del disolvente la que domina el proceso.

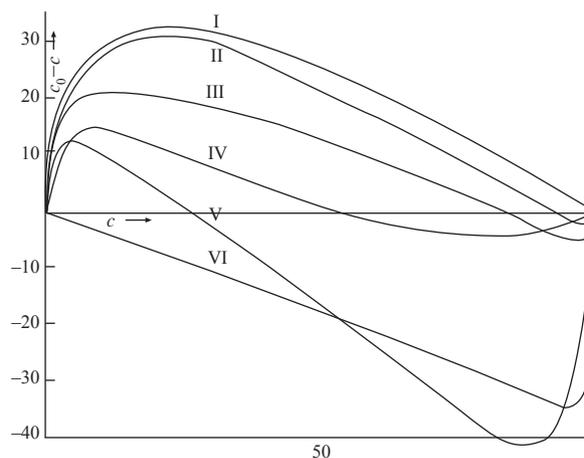


Figura 4. Isothermas hipotéticas obtenidas por cálculo mediante series numéricas (tipos I-VI: ver texto) (adaptada de la ref. 1).

De esta parte del trabajo, los autores deducen que mediane las series de números ficticios se pueden construir todos los tipos experimentales de isothermas sin más que suponer que la adsorción tanto del soluto como del disolvente sigue una función logarítmica. También concluyen que el tipo normal de curva será el de una *S* tendida sobre el eje de abscisas (por ejemplo, los tipos II al V de la Figura 4); que, aun en ausencia de adsorción del disolvente, aparecerá un máximo simplemente por razones aritméticas, y que se observarán adsorciones *negativas* sólo en el caso de adsorción simultánea del disolvente. Por último, indican que la diferencia entre las concentraciones inicial y de equilibrio sólo proporciona una medida fiable de la cantidad de soluto adsorbido en casos realmente extremos (bajas concentraciones, adsorción del disolvente despreciable).

Como alternativa al anterior, el método riguroso seguido por Ostwald y de Izaguirre para establecer relaciones cuantitativas en adsorción fue la deducción racional de las ecuaciones que rigen este fenómeno. Partiendo de considerar el caso sencillo de que (i) únicamente se adsorba la sustancia disuelta, los autores van añadiendo un grado creciente de complejidad suponiendo (ii) la adsorción directa de una cierta cantidad del disolvente, o bien (iii) que este último sea arrastrado por solvatación del soluto, o (iv) que se dé una combinación de los dos últimos fenómenos, o finalmente (v) que sólo se adsorba el disolvente y no la sustancia disuelta. Los autores van deduciendo las ecuaciones correspondientes a cada uno de estos cinco casos, que son, respectivamente, las que se presentan a continuación como ecuaciones (1) a (5):

$$\frac{N}{m}(c_0 - c) = k c^n (100 - c) \quad (1)$$

$$\frac{N}{m}(c_0 - c) = k c^n (100 - c) - l(100 - c)^\alpha c \quad (2)$$

$$\frac{N}{m}(c_0 - c) = k c^n \left[100 - c \left(1 + s(100 - c)^\beta \right) \right] \quad (3)$$

(4)

$$\frac{N}{m}(c_0 - c) = k c^n \left[100 - c \left(1 + s(100 - c)^\beta \right) \right] - l(100 - c)^\alpha c \quad (5)$$

$$\frac{N}{m}(c_0 - c) = -l(100 - c)^\alpha c \quad (5)$$

donde *N*: masa inicial de disolución; *m*: masa de adsorbente; *c*₀: concentración inicial; *c*: concentración de equilibrio; *k*, *n*, *l*, *s*, *α*, *β*: constantes. De estas ecuaciones ha pervivido especialmente la (2), con el nombre de *ecuación de Ostwald-de Izaguirre*, como más adelante veremos.

Finalmente, los autores comprueban el cumplimiento de estas ecuaciones aplicándolas al ajuste de tres conjuntos de datos experimentales fiables y que cubriesen amplios intervalos de concentración: carbón-ácido acético-agua (datos de Schmidt-Walter), carbón-ácido acético-agua (datos de Williams) y carbón-fenol-etanol (datos de Gustafson). En los tres casos se conocía la existencia de

adsorción parcial del disolvente, por lo que las ecuaciones aplicables serían las (2), (3) y eventualmente la (4). El resultado es que se encuentran buenos ajustes a la ecuación (2) para el sistema carbón-ácido acético-agua en todo el intervalo de concentraciones para los datos de Schmidt-Walter, y en un intervalo más estrecho (entre el 2 y el 90% de ácido acético) para los de Williams. Finalmente, los datos de Gustafson para el sistema carbón-fenol-etanol se ajustaron a la misma ecuación, aunque con irregularidades atribuidas por los autores a la menor *calidad* de los resultados experimentales utilizados.

A modo de compendio, la teoría desarrollada por Ostwald y de Izaguirre para la adsorción a partir de disoluciones se resume en los siguientes puntos:

1. Se identifican y agrupan en clases los tipos principales de curvas experimentales (primera clasificación de isothermas de adsorción).
2. Se propone la adsorción como un proceso de separación en dos disoluciones, una más concentrada (la adsorbida) y otra, la de equilibrio, que queda libre.
3. Se supone que la adsorción de la sustancia disuelta sigue la fórmula logarítmica de Boedecker.
4. Las series de números ficticios, admitiendo la adsorción simultánea del disolvente, reproducen todos los tipos de curvas de adsorción entonces conocidos.
5. Se deducen las ecuaciones (1) a (5) para las relaciones cuantitativas entre concentración en la disolución inicial y concentración de equilibrio, proponiéndose métodos gráficos sencillos para la determinación de las seis constantes que aparecen en las ecuaciones.
6. Se observa que los tres conjuntos de datos experimentales de adsorción analizados se ajustan esencialmente a lo predicho por la ecuación (2).

Otras publicaciones de los mismos autores en el campo de la adsorción

La memoria de la JAE publicada en 1925⁴² es la que más abunda en referencias a R. de Izaguirre. Se explica en bastante detalle su trabajo en Leipzig sobre *coloides y teoría de las soluciones* (sic), que duró algo menos de 18 meses. En dicha memoria se enumeran los trabajos ya publicados y los que se encontraban en preparación, a saber:

- El trabajo aquí objeto de análisis,¹ en el que se desarrolla la teoría generalizada de la adsorción en disolución. Se indica *Leipzig, Physikalische-chemisches Institut der Universität* como dirección común a ambos autores.
- Un trabajo posterior (1924), también firmado conjuntamente con Wo. Ostwald sin especificar ninguna dirección.⁴³ Fue publicado en respuesta a una crítica de Gustaver.⁴⁴ Comentaremos esta polémica al analizar el impacto de la teoría de Ostwald-de Izaguirre.

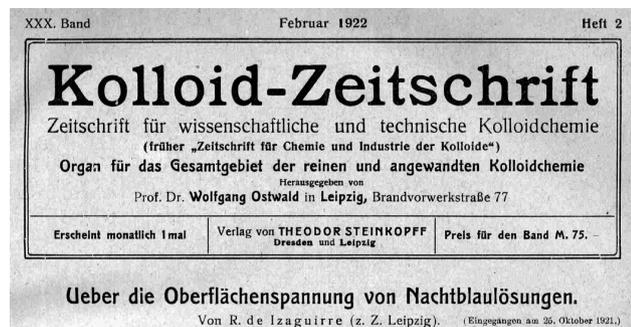


Figura 5. Sello editorial de la revista *Kolloid-Zeitschrift* y encabezamiento de uno de los artículos citados (adaptada de la ref. 45).

Y otros cuatro trabajos firmados por R. de Izaguirre sin coautor:

- Uno publicado en *Kolloid-Zeitschrift* sobre la tensión superficial de las disoluciones de un colorante derivado del trifenilmetano denominado *azul noche*.⁴⁵ Se indica únicamente *Leipzig* como dirección. La Figura 5, que corresponde al encabezamiento de esta publicación, muestra el sello editorial de la revista, que incluye el nombre de su editor, Wo. Ostwald.
- Otro artículo en la misma revista sobre el balance gelatina-ácido clorhídrico.⁴⁶ También figura tan sólo *Leipzig* como dirección.
- Otro más en *Kolloid-Zeitschrift* acerca del efecto del tiempo sobre las características fisicoquímicas de disoluciones de gelatina,⁴⁷ éste firmado en *Madrid*.
- Y uno con título (y contenido) idéntico a este último, en español, publicado en los *Anales*⁴⁸ y firmado sin embargo en *Leipzig*, *Physikalisch-chemisches Institut*.

En dicha memoria⁴¹ de la JAE no se enumera un trabajo más que hemos encontrado en nuestra búsqueda. Fue publicado en los *Anales*⁴⁹ en 1922, y constituye una mera traducción al español del artículo original sobre la teoría generalizada de la adsorción en disolución, que había sido publicado en alemán en el mismo año.¹ El artículo va firmado por W. Ostwald y R. de Izaguirre en *Leipzig*, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität*.

No tenemos constancia de trabajos posteriores de R. de Izaguirre en el campo concreto de la adsorción, aunque trabajó en el de la química coloidal aplicada a la clarificación de las aguas residuales de los lavaderos de carbón.⁵⁰ Tampoco con posterioridad trabajó mucho Wo. Ostwald sobre adsorción, ya que, entre sus más de 200 artículos,⁵¹ todo lo que publicó en este campo (él solo o con otros autores) se limita a un artículo sobre cálculos con isothermas de forma sigmoidal,⁵² otro sobre anomalías en las isothermas⁵³ y otros dos, muy posteriores, sobre la relación entre adsorción de electrolitos y coeficiente de actividad.^{54,55} Aprovechamos para concluir en este punto la presentación de datos bio/bibliográficos sobre Wo. Ostwald, ya que, al tratarse de una figura razonablemente bien conocida, existen varias reseñas biográficas cuyas fáciles de consultar.^{20,21,50} Además, lo esencial de su filosofía, conceptos y aportaciones ha sido recogido por R. Hidalgo Álvarez en una reciente monografía.²³

Esto es, pues, todo lo que los autores publicarían en el campo de la adsorción una vez formulada su teoría, hecho sorprendente si tenemos en cuenta el considerable impacto de la misma, que examinaremos en la segunda parte de este trabajo.⁵⁶

Conclusiones

La teoría desarrollada por Wolfgang Ostwald y Ramón de Izaguirre en la Universidad de Leipzig (Alemania) para la adsorción en disolución surgió en un momento (segunda década del siglo XX) de particular brillantez para la química de superficies. El conocido papel de la JAE como organismo promotor de la Ciencia en España en aquellos años se ve refrendado una vez más, ya que su patrocinio hizo posible la estancia en Leipzig de Ramón de Izaguirre, y por tanto el desarrollo de la teoría. Sorprendentemente, ninguno de los dos autores parecía aportar experiencia concreta en el campo de la adsorción en la fecha (1922) en la que formularon su teoría. Ésta parte de una sencilla clasificación de isothermas de adsorción de acuerdo con sus formas, y, basándose en una serie de hipótesis deducidas del análisis crítico de los antecedentes, desarrolla una serie de cinco ecuaciones que permiten separar las contribuciones del soluto y el disolvente al fenómeno de adsorción en disolución. Un examen de las publicaciones posteriores de Wo. Ostwald y R. de Izaguirre muestra que su trabajo en este campo se vio interrumpido muy pronto, lo que contrasta con el fuerte impacto que esta teoría ha tenido en el área de la ciencia de superficies.

Agradecimientos

A la Prof. Dra. Krisztina László, de la Universidad de Tecnología y Economía de Budapest, por haber suscitado en el autor el interés en la ecuación de Ostwald-de Izaguirre.

Bibliografía

1. Wo. Ostwald, R. de Izaguirre, *Koll.-Zeits.* **1922**, *30*, 279–306.
2. S. Ramón y Cajal, *Reglas y consejos sobre investigación científica. Los tónicos de la voluntad*, CSIC, Madrid, **2008**, 33–34.
3. E. Lifshin, en: *Concise Encyclopedia of Materials Characterization* (Eds.: R.W. Cahn, E. Lifshin), Pergamon Press, Oxford, **1993**, pp. xix–xxviii.
4. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
5. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
6. H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, E. P. Dutton & Co., New York, **1923**.
7. H. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* **1906**, *57*, 385–470.
8. H. Freundlich, W. Neumann, *Z. Phys. Chem.* **1909**, *67*, 538–550.
9. M. A. Martín, J. M. D. Tascón, J. L. García Fierro, J. A. Pajares, L. González Tejuca, *J. Catal.* **1981**, *71*, 201–204.
10. C. Magallón Portolés, *Anales Quím.* **2007**, *107*, 94–101.
11. J. C. Mainer, *La Edad de Plata (1902-1939): ensayo de interpretación de un proceso cultural*, Cátedra, Madrid, **1986**.
12. J. M. Sánchez Ron, en *Física y Química en la Colina de los Chopos. 75 años de investigación en el edificio Rockefeller del CSIC (1932-2007)* (Eds.: C. González Ibáñez, A. Santamaría García), CSIC, Madrid, **2009**, 49–84.
13. Real Orden de 15 de julio de 1930, *Gaceta de Madrid* de 24 de julio.

14. J. Formentín Ibáñez, M. J. Villegas, en *Tiempos de investigación. JAE-CSIC, cien años de ciencia en España* (Ed.: M. A. Puig-Samper Mulero), CSIC, Madrid, **2007**, 95–101.
15. W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1922**, *100*, 1–8.
16. R. Berrojo Jario, *Enrique Moles y su obra*, Tesis Doctoral, Facultad de Farmacia, Universidad de Barcelona, **1980**, 17–26.
17. *Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. Memoria correspondiente a los años 1910 y 1911*, Madrid, **1912**, 75–76.
18. K. Drucker, E. Moles, *Z. Phys. Chem.* **1910**, *75*, 405–436.
19. W. Ostwald, *Zeitschrift für Naturwissenschaften* **1898**, *72*, 49–86.
20. R. E. Oesper, *J. Chem. Educ.* **1945**, *22*, 263–4.
21. E. A. Hauser, *J. Chem. Educ.* **1955**, *32*, 2–9.
22. W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Th. Steinkopff, Dresden & Leipzig, **1927**.
23. R. Hidalgo Álvarez, *Discurso para el acto de su recepción como académico numerario en la Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada*, Granada, **2012**.
24. A. Woyke, *Ber. Wissenschaftsgeschichte*, **2008**, *31*, 58–67.
25. T. Glick, *Einstein y los españoles. Ciencia y sociedad en la España de Entreguerras*, CSIC, Madrid, **2005**, 48.
26. S. Arribas Jimeno, *La Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo (estudio histórico)*, Universidad de Oviedo, Oviedo, **1984**, 31–32.
27. Real Orden de 11 de enero de 1913, *Gaceta de Madrid* de 16 de enero.
28. Real Orden de 9 de julio de 1895, *Gaceta de Madrid* de 20 de julio.
29. F. Canella Secades, *Historia de la Universidad de Oviedo*, 2ª ed., 1903-04. Reproducción facsímil, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo, Oviedo, 1985.
30. R. de Izaguirre Porset, *Discurso leído en la solemne apertura del curso de 1940 a 1941. Universidad de Oviedo*. Imprenta “La Cruz”, Oviedo, **1940**.
31. *Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. Memoria correspondiente a los años 1918 y 1919*, Madrid, **1920**, 138, 140 y 142.
32. *Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. Memoria correspondiente a los años 1920 y 1921*, Madrid, **1922**, 146, 147 y 149.
33. E. Moles, R. de Izaguirre, *Anales Soc. Esp. Fis. Quím.* **1921**, *19*, 33–93.
34. Lista de publicaciones del Profesor Moles, en: *Enrique Moles: La vida y la obra de un químico español* (Coordinador: A. Pérez-Vitoria), CSIC, Madrid, **1985**, 163–180.
35. Instituto Nacional de Física y Química (folleto inaugural), en: *Física y Química en la Colina de los Chopos. 75 años de investigación en el edificio Rockefeller del CSIC (1932-2007)* (Eds.: C. González Ibáñez, A. Santamaría García), CSIC, Madrid, **2009**, 143–161.
36. F. González de Posada, *Anal. Real Acad. Nac. Farm.* **2005**, *71*, 673–702.
37. Exposición *Enrique Moles: Farmacéutico, químico y artista*, Real Academia Nacional de Farmacia, Madrid, **2005**, 33.
38. J. M. Sánchez Ron, en: *Tiempos de investigación. JAE-CSIC, cien años de ciencia en España* (Ed.: M.A. Puig-Samper Mulero), CSIC, Madrid, **2007**, 103–113.
39. *Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. Memoria correspondiente a los años 1920 y 1921*, Madrid, **1922**, 65.
40. W. Ostwald, *Koll.-Zeits.* **1922**, *30*, 254–260.
41. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723–1732.
42. *Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. Memoria correspondiente a los cursos 1922-3 y 1923-4*, Madrid, **1925**, 49, 173, 181, 182, 185–8, 192, 200 y 417.
43. W. Ostwald, R. de Izaguirre, *Koll.-Zeits.* **1923**, *32*, 57–64.
44. B. Gustaver, *Koll.-Zeits.* **1922**, *31*, 358–362.
45. R. de Izaguirre, *Koll.-Zeits.* **1922**, *30*, 81–8.
46. R. de Izaguirre, *Koll.-Zeits.* **1923**, *32*, 47–51.
47. R. de Izaguirre, *Koll.-Zeits.* **1923**, *33*, 337–347.
48. R. de Izaguirre, *Anales Soc. Esp. Fis. Quím.* **1923**, *21*, 330–354.
49. W. Ostwald, R. de Izaguirre, *Anales Soc. Esp. Fis. Quím.* **1922**, *20*, 283–340.
50. R. de Izaguirre, *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* **1933**, *31*, 760–775.
51. U. Messow, *Mitteilungen der Wilhelm-Ostwald-Gesellschaft zu Grossbothen e.V.* **2007**, *44*, 9–26.
52. W. Ostwald, H. Schulze, *Koll.-Zeits.* **1925**, *36*, 289–300.
53. W. Ostwald, *Koll.-Zeits.* **1927**, *43*, 268–276.
54. W. Ostwald, *Koll.-Zeits.* **1938**, *87*, 128–149.
55. W. Ostwald, *Koll.-Zeits.* **1938**, *87*, 284–296.
56. J. M. D. Tascón, Parte 2 de este trabajo, enviada para su publicación en *Anales Quím.* **2013**, *109*, núm. 3, 201–208.