

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

Parte 2. Impacto y repercusiones

Juan M. D. Tascón

Resumen: En este trabajo se completa la presentación desde la perspectiva histórica de la teoría formulada en 1922 por Wolfgang Ostwald y Ramón de Izaguirre para la adsorción en disolución. Tras examinar la biografía de uno de los autores posterior a la formulación de la teoría, se presenta un examen de las repercusiones de la misma, tanto en su conjunto como a través de la clasificación de isothermas de adsorción o de una ecuación que describe la adsorción en sólidos de mezclas de líquidos miscibles.

Palabras clave: Historia de la química, ciencia de superficies, adsorción, clasificación de isothermas, ecuación de Ostwald-de Izaguirre.

Abstract: This work completes the historical presentation of the theory proposed in 1922 by Wolfgang Ostwald and Ramón de Izaguirre for adsorption from solution. After examining biographic data for one of the authors following the formulation of the theory, the impact of the latter is examined either as a whole or through a classification of adsorption isotherms or an equation that describes adsorption of mixtures of miscible liquids by solids.

Keywords: History of chemistry, surface science, adsorption, classification of isotherms, Ostwald-de Izaguirre equation.

Introducción

La primera parte de este trabajo¹ se inició presentando el marco histórico y los datos biográficos de Wo. Ostwald y R. de Izaguirre anteriores a la formulación en 1922 de su teoría sobre la adsorción de mezclas de líquidos en superficies sólidas. Una vez expuestos estos antecedentes (favorables desde el punto de vista del estado de desarrollo de la química de superficies, si bien los autores no aportaban demasiada experiencia previa sobre la adsorción), se expusieron los aspectos más esenciales de dicha teoría² y se identificó el resto de las publicaciones de ambos autores en el campo de la adsorción, encontrándonos con una sorprendente escasez de trabajos posteriores de uno y otro autor en dicho campo.

En esta segunda parte desarrollaremos la evolución histórica post-teoría, comenzando con una presentación de los datos biográficos del autor español de la teoría (R. de Izaguirre) posteriores a 1922. A continuación se exponen las repercusiones, tanto de la propia teoría en su conjunto como a través de sus dos herencias principales: una clasificación de isothermas y una ecuación, ambas denominadas, al igual que la teoría, mediante los nombres de los dos investigadores que las desarrollaron.



J. M. D. Tascón

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

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

Ramón de Izaguirre: biografía post-teoría

La Memoria de la *Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas* (JAE) publicada en 1925³ indica que, desde octubre de 1922 hasta el término de la pensión que disfrutaba, R. de Izaguirre se trasladó de la Universidad de Leipzig al *Kaiser Wilhelm Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie* de Berlín-Dahlem, para trabajar bajo la dirección de los profesores F. Haber y H. Freundlich, estudiando el influjo de las absorciones (sic) mediante carbón de sangre, sulfuro de cobre y negro de platino, así como varias reacciones químicas orgánicas (por ejemplo, la transformación de ácido maleico en ácido fumárico). Resulta un tanto sobrecogedora la referencia al carbón de sangre, que, al igual que el de huesos, hoy en día ya sólo aparece mencionado en textos antiguos.⁴ Al mismo tiempo, produce sana envidia imaginar a aquel pensionado eligiendo libremente cambiar de centro (lo que estaba permitido por las normas de la JAE) y terminar su estancia en Alemania en aquel fascinante Berlín de entreguerras, donde uno se debatiría entre vagar por *Alexanderplatz* o trabajar en lo que con el tiempo ha devenido en el hoy archiconocido *Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft*. No hemos detectado ninguna publicación de R. de Izaguirre conjuntamente con Freundlich ni con Haber. En el peor de los casos, parece que la estancia en Alemania estaba ya bien rentabilizada científicamente con las publicaciones generadas en Leipzig, con o sin Wo. Ostwald como coautor.

A su vuelta de Alemania, R. de Izaguirre aparece ya en el organigrama del *Instituto Nacional de Ciencias* en el grupo de directores y encargados de los trabajos organizados por la JAE.³ En el área de Física y Química-Física su nombre aparece entre los *grandes*: B. Cabrera, T. Batuecas, A. del Campo, M. Catalán, R. de Izaguirre, E. Moles, J. Palacios, S. Piña. Más concretamente, figura como auxiliar de E. Moles para las prácticas de Química-Física, Electroquímica y Electroanálisis, y también como único responsable del Curso Práctico de Coloidequímica, inspirado en las enseñanzas que entonces se impartían en Leipzig y del que dice textualmente

la Memoria: “Este cursillo ha constituido uno de los mayores éxitos del laboratorio...”. Parecería que nuestro biografiado se encuentra en un momento álgido de su carrera investigadora. Sin embargo, la siguiente Memoria de la JAE⁵ no hace la menor mención al trabajo investigador desarrollado por R. de Izaguirre, limitándose a consignar la existencia de su pensión (de un montante de 270 pesetas mensuales) “...para proseguir sus estudios sobre coloides en el Laboratorio de Investigaciones Físicas...”, pensión que se interrumpe (sin indicar el motivo) el 31 de julio de 1924.

No volvemos a encontrar datos sobre R. de Izaguirre hasta 1930, cuando, en los que habían pasado a llamarse *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, se da cuenta de la constitución⁶ y de las dos primeras sesiones⁷ de la Sección Asturiana* de dicha sociedad, figurando entre los vocales elegidos para la directiva local un tal D. Ramón de Izaguirre (Felguera) (sic). Es el primero de los indicios que, como iremos viendo, apuntan a que su desaparición de las memorias de la JAE a partir del verano de 1924 se debiese a que pasó a trabajar en la Sociedad Ibérica del Nitrógeno, ubicada en La Felguera (Asturias). Ello produciría un corte irreversible en su carrera investigadora aunque no en la docente, ya que en 1934 gana unas oposiciones a cátedra de la Universidad de Oviedo, que desempeñaría hasta su fallecimiento en 1952 simultaneando la enseñanza con la labor industrial.⁸ La bien documentada tesis de R. Berrojo,⁹ que por tratar sobre la figura del Prof. Moles arroja indirectamente algunos datos sobre sus discípulos, recoge los nombres de los miembros del tribunal y de los aprobados en aquellas oposiciones a cuatro cátedras de Química Teórica o Física¹⁰ de las Universidades de Madrid, Granada, Oviedo y Salamanca.

Parece interesante en este punto examinar la inflexión que se produce en la denominación oficial del área de conocimiento en aquellos años. Un cambio sustancial en los planes de estudios producido en 1922¹¹ había incorporado las asignaturas de (i) Química Técnica, (ii) Química Teórica o Química-Física y (iii) Electroquímica a las Secciones de Químicas de las Facultades de Ciencias. En los primeros años de implantación de este plan de estudios, las nuevas asignaturas fueron acumuladas a profesores de materias próximas a ellas. Y en algunas universidades tal orden de cosas debió subsistir hasta la convocatoria (jonce años después, a finales de 1933 en el caso de Oviedo!) de la cátedra conseguida por R. de Izaguirre, ya que, de acuerdo con S. Arribas,¹² nuestro biografiado fue el primer catedrático de Química Teórica y Electroquímica (sic) de aquella Facultad. Resulta paradójico que en aquellos años se denominara como *teórica* en España a una disciplina que había sido cultivada en nuestro país con carácter eminentemente experimental, a diferencia de aquello en lo que ha devenido en las últimas décadas, en que tanto abundan los trabajos de tipo teórico y donde, particularizando al tema de la adsorción y los fenómenos de superficie, son principalmente químicos inorgánicos y algunos ingenieros químicos quienes se ocupan de los trabajos de tipo experimental.

En un análisis de las investigaciones en física y química en España en el período 1898-1936, Vian Ortuño¹³ menciona a R. de Izaguirre como especialista en química coloidal de

sustancias orgánicas en la Universidad de Oviedo. Entre las escasas evidencias sobre su labor en los años de la Segunda República está un trabajo sobre la clarificación de aguas residuales de los lavaderos de carbón utilizando métodos propios de la química coloidal.¹⁴ En 1937 figura como conferenciante en un cursillo de la Universidad de Oviedo impartido en Lueca.¹⁵ En ese mismo año, el gobierno con sede en Burgos le nombra Vicerrector de la Universidad de Oviedo (para asistir a quien meses antes había sido nombrado Rector, S. Álvarez Gendín, ver Figura 1), cargo en el que cesaría en 1941; vemos, pues, que corrió suerte opuesta a la de su mentor E. Moles, despojado de laboratorio y cátedra e incluso enviado a prisión durante años. En 1940, imparte la conferencia de apertura del curso 1940-41 de la Universidad de Oviedo, sobre el tema “Relaciones entre la agricultura y la industria”.¹⁶ En ese mismo año figura como ponente en el “I Curso de Verano de la Universidad de Oviedo” con el tema “Los abonos químicos”, más específicamente relacionado con su puesto como Director de la Sociedad Ibérica del Nitrógeno que, de acuerdo con el programa del curso,¹⁷ compatibilizaba con el de Vicerrector. Finalmente, el catedrático de literatura J. M. Martínez Cachero¹⁸ le ha identificado como uno de los personajes pintorescos del Oviedo de aquellos años caricaturizados en la novela “Cerca de Oviedo” (1945), de F. García Pavón.



Figura 1. Fotografías de profesores tomadas de la orla de la promoción de 1947 de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo. De arriba abajo y, en cada fila, de izquierda a derecha: Sabino Álvarez Gendín, Enrique Eguren, Lucas Rodríguez Pire, Ramón de Izaguirre, Carlos del Fresno, Antonio Espurz, Siro Arribas, M.ª Rosario Álvarez-Builla y Francisco Javier Rubio.

* La de Asturias fue la tercera sección territorial en constituirse, después de las de Barcelona y Sevilla.



Figura 2. Fotografía del tramo accesible de la calle Ramón Izaguirre, en Langreo, Asturias (la parte edificada más alta corresponde a la antigua torre de refrigeración de la Sociedad Ibérica del Nitrógeno).

La Facultad de Ciencias de Oviedo contaba en aquellos años 40 con dos catedráticos ex-compañeros de R. de Izaguirre en el doctorado en Madrid: uno de la misma promoción, C. del Fresno¹⁹ (Química Inorgánica) y otro de la siguiente, L. Rodríguez Pire²⁰ (Química Técnica); ambos aparecen fotografiados en la Figura 1, lo mismo que R. de Izaguirre. Con el segundo, incluso había compartido director de tesis; y con el primero traduciría del alemán en 1942 la *Química Física* de A. Eucken,²¹ voluminoso librote que posiblemente muchos estudiantes no se podrían pagar en aquellos difíciles años. Ello pudo contribuir al éxito como alternativa de unos apuntes primorosamente elaborados por una tal Pili Pérez, que constituyeron el *texto oficioso* de Química Física en la Universidad de Oviedo,²² incluso en el amplio período transcurrido desde el fallecimiento de R. de Izaguirre en 1952 hasta la toma de posesión del siguiente catedrático de *Química Física 1º y 2º y Electroquímica* (nueva denominación oficial), casi una década después.

A título de curiosidad señalaremos que en el municipio asturiano de Langreo ha quedado para la posteridad una callecita que lleva el nombre de nuestro biografiado (ver Figura 2). La parte transitable de la calle es tan corta (unos 10 metros), que quizá no cabría en ella el nombre completo del homenajeado y por eso aparece en el callejero como Ramón Izaguirre a secas, sin la preposición *de*, que él siempre hizo figurar en sus publicaciones. Situada entre los núcleos de La Felguera y Barros, se trata de una travesía que parte de la antigua carretera general a Oviedo y en unos pocos metros se estrella contra una verja (visible en la fotografía) más allá de la cual se encuentra lo que queda de la fábrica de la Sociedad Ibérica del Nitrógeno o Factoría de Nitrastur, antiguo complejo industrial conocido popularmente como *El Nitrógeno*. Este gran recinto (3,5 hectáreas de superficie), hoy día abandonado, tiene interés para la arqueología industrial porque algunos de sus edificios (en particular, la torre de refrigeración que asoma al fondo de la Figura 2) están considerados entre las mejores muestras del denominado *Movimiento Moderno* en Asturias.²³

Ahora bien, el gran complejo de *El Nitrógeno* fue puesto en funcionamiento en 1953,²⁴ fecha tan próxima a la del fallecimiento de R. de Izaguirre (1952) que sugiere que la dedicación de la calle sería un homenaje, quizá póstumo, a quien



Figura 3. Fotografía de los vestigios de la antigua fábrica de la Sociedad Ibérica del Nitrógeno (barrio de Vega, La Felguera, Langreo, Asturias). Fotografía proporcionada por Dª Mónica García Cuetos, del MUSI, Langreo, Asturias.

dirigía la fábrica en las fechas de traslado a su nuevo emplazamiento. Por tanto, para buscar la huella de dónde trabajó R. de Izaguirre habría que ir al lugar donde la fábrica había estado situada anteriormente: el barrio de Vega, en La Felguera, a la vera de la Sociedad Metalúrgica Duro Felguera, donde, en tan sólo unas 146 áreas, se había instalado la Sociedad Ibérica del Nitrógeno para sintetizar amoníaco por el método Claude²⁵ a partir del hidrógeno, subproducto de los hornos de coque de la *Duro*. Tal como señala Aladino Fernández,²⁴ dicha fábrica, que además de amoníaco producía ácido nítrico, ácido sulfúrico y sulfato amónico, fue instalada entre 1923 y 1925. Este período de puesta en funcionamiento coincide con la desaparición de R. de Izaguirre, en el verano de 1924, de la nómina del *Laboratorio de Investigaciones Físicas*. La Figura 3 muestra los últimos vestigios de esa antigua fábrica de la Sociedad Ibérica del Nitrógeno: una pequeña torre de refrigeración, derruida en años muy recientes, y, en segundo plano y pintado en color salmón, el *chalet de los ingenieros*, recién rehabilitado, donde en su día pudo trabajar o residir R. de Izaguirre.

Es inevitable en este punto reconocer las coincidencias entre la labor industrial del biografiado, el descubrimiento por parte de F. Haber de la síntesis del amoníaco y el de Wilhelm Ostwald de la producción de ácido nítrico por oxidación del amoníaco, que propició la producción en masa de fertilizantes por Alemania durante la Primera Guerra Mundial. Es probable que el poseer información de primera mano sobre estas

tecnologías del amoníaco y contactos personales con quienes las habían puesto en marcha propiciase la temprana desaparición de R. de Izaguirre de la escena investigadora por traslado a la actividad industrial.

El impacto de la teoría de Ostwald-de Izaguirre

En este apartado analizaremos las repercusiones de la teoría de Ostwald-de Izaguirre en el campo de la adsorción en disolución. En lugar de examinar de modo exhaustivo las citas recibidas, parece más interesante destacar los reconocimientos explícitos o las referencias sistemáticas a esta teoría o a partes de ella.

Tal como lo anunciamos anteriormente,¹ la primera reacción documentada fue la del investigador sueco B. Gustaver. Publica un artículo en la misma revista y año (*Kolloid-Zeitschrift*, 1922), motivado sin duda *por alusiones*, ya que Ostwald y de Izaguirre no habían sido nada diplomáticos en sus críticas a los resultados e interpretaciones del autor sueco y de otros investigadores reconocidos en aquella época como Gurwitsch²⁶ o Williams.^{27,28} Gustaver²⁹ argumentó, por ejemplo, que Ostwald y de Izaguirre habían elaborado su teoría en base a resultados experimentales ajenos y que las ecuaciones que desarrollaban no eran realmente nuevas, sino variantes de la antes desarrollada por Williams. En respuesta, Ostwald y de Izaguirre publican en 1923 un nuevo artículo³⁰ refutando esas afirmaciones, artículo que tiene un título muy similar al de la publicación original de la teoría, con el que no hay que confundir. Dicha polémica parece haberse resuelto a favor de los investigadores de Leipzig quienes se reafirman en que las ecuaciones desarrolladas por ellos son diferentes de la de Williams, la cual, en disoluciones muy diluidas, predice que la adsorción del soluto no empieza en cero sino en $-\infty$. También argumentan que la adsorción de partículas coloidales no conduce a una monocapa de moléculas sino de micelas, por lo que el espesor de la capa adsorbida debe variar en lugar de ser fijo como pretendía Gustaver.

Cinco años después de ser formulada, la teoría de Ostwald-de Izaguirre ya se ve incluida entre las de tipo *teórico* en la revisión de ecuaciones de adsorción hecha por Swan y Urquhart,³¹ quienes presentan las hipótesis de la teoría que nos concierne sin tomar partido. En 1933, esta teoría es mencionada en un largo estudio de L. de Brouckère,³² como una contribución significativa a considerar los efectos de la adsorción del disolvente, lo que había pasado desapercibido en la mayoría de los trabajos y teorías anteriores.

En los casi 20 años que siguen al último trabajo mencionado, la repercusión de la teoría de Ostwald-de Izaguirre es escasa en cuanto a número de citas recibidas, quizá porque, tal como lo señalan Kipling y Tester,³³ los efectos de la adsorción del disolvente habían caído progresivamente en el olvido durante aquellos años. Pero alrededor de 1950 surge un renovado interés en ese tema, y en un trabajo de revisión sobre adsorción en disolución, el británico Kipling³⁴ califica la teoría de Ostwald-de Izaguirre como “un interesante análisis aritmético”, lo que podría parecer peyorativo, si bien este autor la desarrolla muy pormenorizadamente tanto en lo relativo a hipótesis como presentando la deducción por separado de las cinco ecuaciones fundamentales propuestas por Ostwald y de Izaguirre para describir el proceso de adsorción en función de las proporciones de soluto y disolvente adsorbidas. Por lo prolijo de la descripción

es uno de los mayores reconocimientos explícitos al trabajo aquí objeto de análisis, aunque en un momento dado Kipling expresa la necesidad de desarrollar una nueva aproximación; lo que parece un anuncio de su propuesta, poco después, de utilizar la ecuación de Langmuir reemplazando a la función logarítmica utilizada por Ostwald-de Izaguirre (y poco después por Bartell y Sloan³⁵). Huelga decir que estamos en la época en que la ecuación de Langmuir gozaba de mucho mayor predicamento que la de Freundlich. Kipling y Tester encuentran una gran divergencia entre el uso de ambas ecuaciones, que no pueden justificar,³³ y se limitan a consignar el resultado, sin la menor explicación al mismo (¡en una carta publicada en *Nature*!). En un trabajo posterior más completo³⁶ concluyen que ninguna de ambas ecuaciones es adecuada y proponen recurrir a resultados experimentales de medidas de la adsorción por separado de los vapores del soluto y del disolvente.

En esos mismos años, otro británico, Elton³⁷ propone un cálculo de las isotermas individuales de los dos componentes de la disolución suponiendo que la adsorción de uno de ellos debe estar acompañada forzosamente de la desorción del otro (a diferencia de la adsorción simultánea de ambos componentes, supuesta primero por Ostwald-de Izaguirre y después por Kipling). Esta propuesta parece haber tenido poca repercusión posterior.

También en la transición entre los años 40 y 50, los norteamericanos Hansen y Bartell³⁸ hacen uso circunstancial de una ecuación similar a la de Ostwald-de Izaguirre en su intento de extender a disoluciones líquidas binarias la idea de la adsorción en multicapas propuesta por Brunauer, Emmett y Teller para gases una década antes.³⁹ Es interesante señalar que el propio Bartell, autor de un trabajo de 1929 en el que afirmaba haber desarrollado una ecuación equivalente a la de Ostwald-de Izaguirre (aunque siete años después), y pese a que algunos autores indicarían que el desarrollo de ambas ecuaciones había sido independiente,³⁶ denomina en este trabajo a la ecuación como “de Ostwald-de Izaguirre”; quizá admitiendo que es como se la conocía de modo generalizado en el mundo de la adsorción en disolución.

Poco después, Hansen y Fackler⁴⁰ consideran a la teoría de Ostwald-de Izaguirre como uno de los tres únicos intentos de desarrollar teorías generales para la adsorción en disolución (los otros dos eran el de Polanyi,⁴¹ antes aludido, y el recién mencionado de Kipling y Tester). Curiosamente, califican a la teoría de Ostwald-de Izaguirre de fuertemente empírica cuando años antes había sido clasificada entre las ecuaciones teóricas,³¹ y consideran que Kipling y Tester habían expuesto de modo excelente sus limitaciones. Hansen y Fackler optan por centrar sus esfuerzos en generalizar la teoría de Polanyi de la adsorción en disolución, que su autor había desarrollado partiendo de su propia teoría del potencial de adsorción para gases individuales,⁴² la cual a su vez ganaba reconocimiento en aquellos años tras varias décadas de rechazo.⁴³ Posteriormente, Hansen y Hansen⁴⁴ pasan a criticar el tratamiento de Kipling y Tester (que utilizaba la ecuación de Langmuir, adoptando la hipótesis de Elton:³⁷ la superficie del adsorbente está cubierta en todo momento por una capa monomolecular de adsorbato). A esas alturas ya empezaba a estar claro que la adsorción en sólidos carbonosos no tiene lugar por formación de una monocapa, sino por llenado volumétrico de los microporos, y que podría coincidir la forma de las isotermas, pero no los principios que rigen el fenómeno de adsorción.

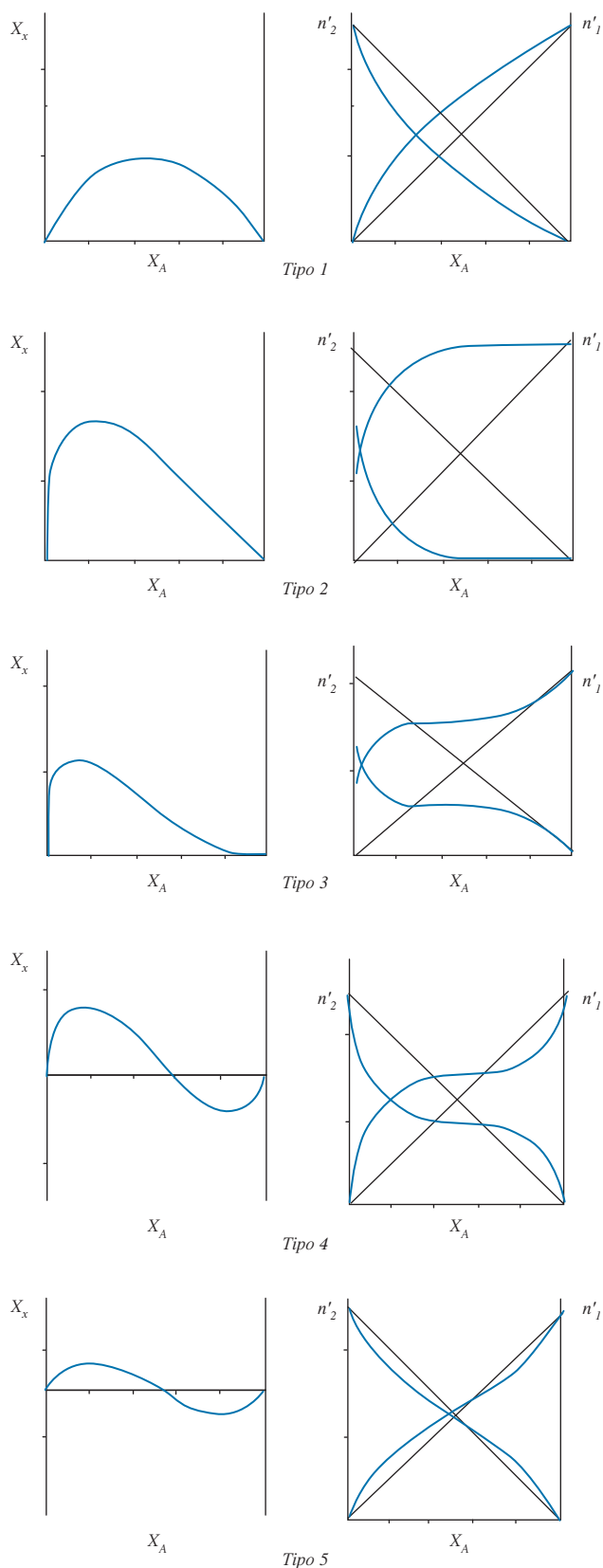


Figura 4. Clasificación denominada de Schay-Nagy de isothermas de adsorción de mezclas líquidas (adaptada de la ref. 45).

El impacto de la clasificación de isothermas de Ostwald-de Izaguirre

Los trabajos de la década de 1950 marcaron una cierta inflexión en cuanto al impacto de la teoría de Ostwald-de Izaguirre como compendio de su visión del fenómeno de adsorción en la interfase sólido/disolución. A partir de ahí se menciona cada vez menos a la propia teoría y se pasa a considerar por separado dos aspectos concretos de la misma: la clasificación de isothermas y la denominada ecuación de Ostwald-de Izaguirre (ver más adelante). Hacia 1960, la escuela húngara de adsorción inicia una larga andadura en la que hace frecuente uso de ambas.^{45,46} Schay y Nagy⁴⁵⁻⁴⁷ proponen una clasificación de isothermas de adsorción de mezclas líquidas (Figura 4) que es muy reminiscente de la de Ostwald-de Izaguirre.¹

También en 1960, el trabajo de Giles y colaboradores⁴⁸ en el que se menciona que “posiblemente el primer intento de clasificación de las isothermas de adsorción sea el de Ostwald y de Izaguirre”, es curiosamente el que viene a *dar la puntilla* a esta clasificación. En este trabajo se propone la desde entonces denominada *clasificación de Giles*, donde las isothermas se agrupan en cuatro tipos (denominados S, L, H y C) de acuerdo con la forma de su porción inicial; cada uno de estos tipos se subdivide en cinco subgrupos (1-4 y mx) de acuerdo con el grado recubrimiento superficial y con la forma del tramo final de las isothermas. Esta clasificación, como podemos observar en la Figura 5, ya se parece muy poco a la de Ostwald-de Izaguirre,¹ siendo de alcance mucho más amplio. La clasificación de Giles ha sido dotada de una sólida base teórica que justifica los tipos de comportamiento identificados,⁴⁹ además de una amplia verificación experimental,⁵⁰ con lo que ha alcanzado un amplio respaldo de la comunidad científica desplazando a cualquier otra clasificación de las isothermas de adsorción en disolución.

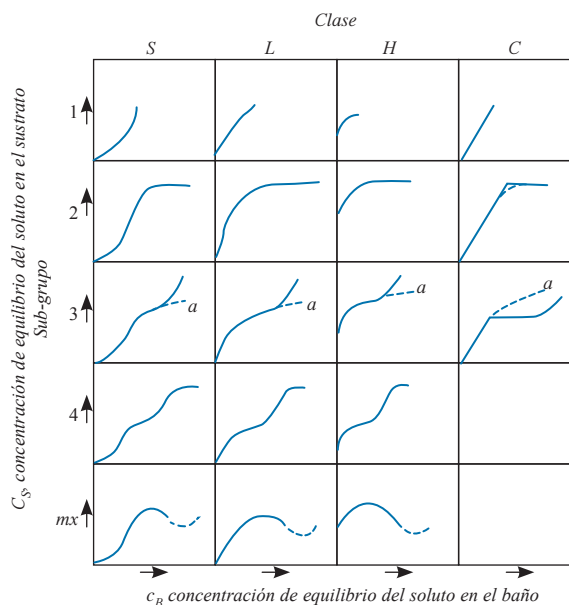


Figura 5. Clasificación de Giles de isothermas de adsorción en disolución (adaptada de la ref. 48).

Puede decirse que la clasificación de isothermas de Ostwald-de Izaguirre tiene hoy en día un interés exclusivamente histórico, aunque no debemos desdeñar el que esté generalmente considerada como el primer intento de sistematización de las isothermas de adsorción. Por ejemplo, es anterior en 18 años a la archiconocida clasificación BDDT de isothermas de adsorción de gases y vapores en sólidos,⁵¹ la única explícitamente mencionada como antecedente (aparte de la de Ostwald-de Izaguirre) en el muy reconocido artículo de Giles et al.⁴⁸

El impacto de la ecuación de Ostwald-de Izaguirre

Se denomina habitualmente como ecuación de Ostwald-de Izaguirre una de las deducidas por estos autores en la formulación de su teoría y que corresponde a una adsorción simultánea de soluto y disolvente no acompañada de fenómenos de solvatación. Se trata de la ecuación (2) de las presentadas en la primera parte de este trabajo.¹ Una manera alternativa de expresarla,³⁶ que muestra más claramente cómo utilizar esta ecuación para desglosar las contribuciones de los dos componentes de una mezcla de líquidos (1 y 2) al fenómeno de adsorción, es la siguiente:

$$\frac{n_0}{m}(x_0 - x) = n_1^s(1 - x) - n_2^s x \quad (1)$$

donde x_0 y x son las fracciones molares del componente 1 antes y después de la adsorción, respectivamente; n_1^s y n_2^s son los números de moles de los componentes 1 y 2 adsorbidos por gramo de adsorbente; m es la masa de adsorbente en gramos y n_0 es el número total de moles presentes en la disolución de partida.

A diferencia de la clasificación de Ostwald-de Izaguirre de isothermas, la ecuación (1) tiene una mayor pervivencia, habiendo sido frecuentemente utilizada por diferentes autores para ajustar resultados experimentales. Los investigadores de la escuela húngara antes mencionados han hecho amplio uso de ella por considerar⁴⁵ que, al derivar de un sencillo balance de materia, no hace suposiciones que limiten su uso; vemos, pues, que aquello que unos habían calificado de “análisis aritmético”³⁴ es para otros una ventaja. Además, los valores del área superficial obtenidos fueron equivalentes (con diferencias inferiores al 5%) a los obtenidos por el método BET por fisiorción de nitrógeno.⁴⁰ Tras su aplicación a la medida del área superficial de sólidos, la ecuación de Ostwald-de Izaguirre ha sido utilizada por la escuela húngara⁵²⁻⁵⁸ y por otros grupos^{59,60} en numerosos estudios de tipo termodinámico.

La escuela de Granada (quizá debiéramos decir mejor la escuela española, porque es desde aquella Universidad desde donde han irradiado originalmente los estudios sobre adsorción realizados en nuestro país) ha hecho uso de la ecuación de Ostwald-de Izaguirre para determinar las cantidades absolutas de soluto y disolvente retenidos en sólidos tales como carbones⁶¹ y vermiculitas.⁶² En este último trabajo, ese cálculo permitió identificar situaciones en las que la influencia del disolvente se puede considerar como despreciable, de modo que las isothermas experimentales coinciden con las reales de retención del soluto. Valenzuela⁶³ ha discutido los efectos

de la competencia entre disolvente y soluto por los mismos centros de adsorción así como la influencia de la volatilidad de uno y otro, recomendando para el cálculo de las isothermas individuales la combinación de la ecuación de Ostwald-de Izaguirre con las propuestas por otros autores (antes citados) como Williams y Elton.

Un posible criterio para valorar la validez y pervivencia del resultado de una investigación es que, pasado el tiempo, se encuentre incluido en libros para ser utilizado como ejemplo de referencia. No nos referimos simplemente a ser citado por una autoridad en la materia, cosa que puede ser muy rentable,⁶⁴ sino a que la cita en libros permanezca con el tiempo. En ese sentido, debemos indicar que la clasificación y la ecuación de Ostwald-de Izaguirre aparecen en libros sobre adsorbentes y sobre adsorción en general, algunos de ellos muy recientes. Así, Bansal y cols., en su libro sobre carbones activos,⁶⁵ incluyen un análisis detallado de la adsorción para concentraciones elevadas de soluto y presentan las gráficas de la Figura 6 con el cálculo de las isothermas individuales a partir de la isoterma obtenida experimentalmente para la disolución, atribuyendo tal figura a Ostwald y de Izaguirre aunque, en estricto sentido, ellos no proporcionaron dicha figura sino el método que hizo posible calcularla. La misma figura (aunque ya atribuida a Kipling³⁴) aparece en el texto de Adamson⁶⁶ para ilustrar la adsorción a partir de mezclas líquidas binarias. En su obra posterior, Bansal y Goyal⁶⁷ describen las propiedades de los carbones activados para la adsorción de diferentes especies en disolución de manera aún más pormenorizada, y como introducción teórica presentan la derivación completa de la isoterma *compuesta* tal como la realizó en su día Kipling.

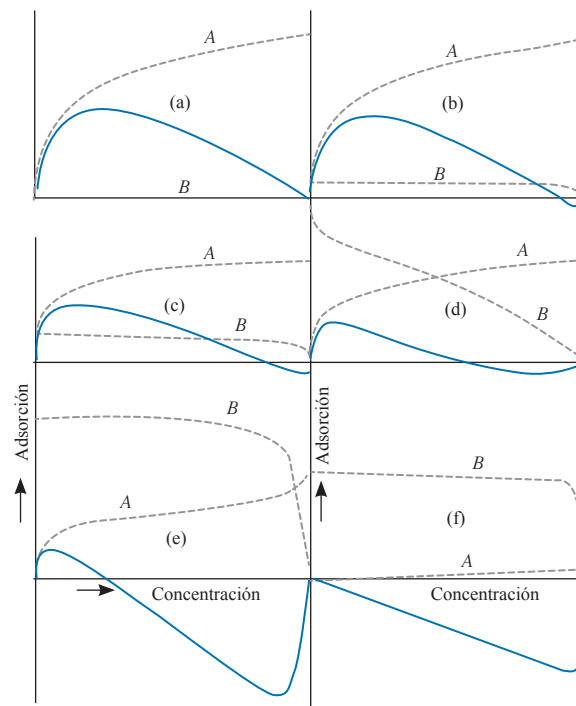


Figura 6. Desglose de isothermas de adsorción globales para disoluciones (línea continua) en las componentes (líneas discontinuas) debidas al *soluto* (A) y al *disolvente* (B) (adaptada de la ref. 34).

En este libro, la aportación del trabajo de Ostwald y de Izaguirre se ve más reflejada en la clasificación de isothermas que en el desarrollo de ecuaciones. Por su parte, Tóth⁶⁸ utiliza la ecuación de Ostwald-de Izaguirre en su derivación de la ecuación de Gibbs para adsorción en interfaces sólido/líquido; y, en otro capítulo del mismo libro, Dékany y Berger⁶⁹ hacen uso de la ecuación de Ostwald-de Izaguirre para la derivación termodinámica de ecuaciones que rigen la adsorción en sistemas constituidos por un adsorbente sólido y dos líquidos miscibles, y como punto de partida en la deducción de un nuevo método de determinación de la capacidad de adsorción basado en las isothermas de adsorción en exceso y las determinadas mediante medidas calorimétricas.

Terminamos indicando que, aparte de los anteriores libros, la ecuación de Ostwald-de Izaguirre sigue siendo citada en el siglo XXI en artículos publicados en revistas científicas. El goteo de citas incluye tanto trabajos teóricos sobre termodinámica de adsorción⁷⁰ como otros (por cierto, realizados en la Universidad de Leipzig en una curiosa vuelta a los orígenes) sobre funciones de distribución de energías de adsorción^{71,72} (funciones cuyo cálculo se resiste denodadamente a ser resuelto^{73,74}), o sobre sílices y carbones mesoporosos ordenados,⁷⁵ sólidos que se encuentran actualmente entre los adsorbentes más novedosos.⁷⁶

Aunque era tentador presentar la evaluación con el tiempo del número de citas recibidas por el artículo de Ostwald-de Izaguirre,² hemos renunciado a ello para no incurrir en inexactitud por defecto, ya que hemos observado que en numerosos artículos se ha utilizado esta ecuación indicando los nombres de sus autores, pero omitiendo la referencia bibliográfica del artículo, quizá por considerarla de uso tan amplio que ya ha pasado a formar parte del conocimiento general. Ello nos lleva a concluir que, más allá de un cierto nivel, el número de citas recibidas se vuelve en parte irrelevante, y que algo que hace a un descubrimiento unánimemente reconocido es precisamente el que se nombre a su(s) autor(es) pero se considere innecesario dar la cita bibliográfica. Es algo parecido a cuando un dispositivo de laboratorio denominado según el nombre de su descubridor pasa a escribirse con minúscula, indicando que se ha convertido en un nombre común (dewar, erlenmeyer, quitasato, soxhlet...). El valor del trabajo de Ostwald-de Izaguirre, visto desde la perspectiva actual, quizá esté precisamente en haber trascendido los límites de lo cuantificable para pasar a ser patrimonio general de la química de superficies.

Conclusiones

La teoría desarrollada por Wolfgang Ostwald y Ramón de Izaguirre para la adsorción en disolución ha ejercido un impacto significativo en los estudios posteriores en ese campo. Sin embargo, no existió un desarrollo de ulteriores trabajos por parte de los autores de la teoría, ya que en los años sucesivos Wolfgang Ostwald trabajó en otros aspectos de la química coloidal, mientras que la carrera investigadora de Ramón de Izaguirre parece haberse visto truncada cuando pasó a trabajar en una fábrica de fertilizantes nitrogenados. De la teoría han quedado para la posteridad dos herencias concretas. Una es lo que se considera como el primer intento sistemático de clasificación de isothermas de adsorción, que hoy en día ya sólo ofrece interés histórico.

La otra es una ecuación, aún empleada en la actualidad, que permite desglosar las contribuciones de los dos componentes de una disolución a la adsorción sobre un sólido a partir de datos globales. La ecuación de Ostwald-de Izaguirre ha sido y es frecuentemente utilizada en trabajos posteriores sin necesidad de dar la correspondiente referencia bibliográfica, lo que es en sí mismo una prueba de su relevancia y pervivencia.

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. A D^a Mónica García Cuetos, del Museo de la Siderurgia (MUSI), Langreo, Asturias, por la fotografía de la Figura 3.

Bibliografía

1. J. M. D. Tascón, Parte 1 de este artículo, publicada en *Anales Quím.* **2013**, *109*, 193–200.
2. Wo. Ostwald, R. de Izaguirre, *Koll.-Zeits.* **1922**, *30*, 279–306.
3. *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.
4. M. Smiseik, S. Cerný, *Active Carbon. Manufacture, Properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **1970**, 3.
5. *Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. Memoria correspondiente a los cursos 1924-5 y 1925-6*, Madrid, **1927**.
6. *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* **1930**, *28*, 117.
7. *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* **1930**, *28*, 199–203.
8. Orden de 7 de agosto de 1934, *Boletín Oficial del Ministerio de Instrucción Pública y Bellas Artes* del 23, n^o 101, 403.
9. R. Berrojo Jario, *Enrique Moles y su obra*, Tesis Doctoral, Facultad de Farmacia, Universidad de Barcelona, **1980**, 17–26.
10. Orden de 11 de diciembre de 1933, *Gaceta de Madrid* del 12 de diciembre.
11. Real Decreto de 17 de diciembre de 1922, *Gaceta de Madrid* del 20 de diciembre.
12. S. Arribas Jimeno, *La Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo (estudio histórico)*. Universidad de Oviedo, Oviedo, **1984**, 31–32.
13. A. Vian Ortuño, en: *La Edad de Plata de la Cultura Española, 1898-1936* (Ed.: P. Laín Entralgo), Espasa-Calpe, Madrid, **1993-94**, Tomo 39, Vol. 2, 428–472.
14. R. de Izaguirre, *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* **1933**, *31*, 760–775.
15. R. de Izaguirre Porset, *La industria química en España*. Extracto de las conferencias pronunciadas en agosto de 1937 en el cursillo celebrado en Lueca, y organizado por la Universidad de Oviedo. Establ. Tipogr. “La Cruz”, Oviedo, **1939**.
16. R. de Izaguirre Porset, *Discurso leído en la solemne apertura del curso de 1940 a 1941*. Universidad de Oviedo. Imprenta “La Cruz”, Oviedo, **1940**.
17. R. Anes Álvarez de Castrillón, en: *Inauguración del Aula Valdés Salas de Extensión Universitaria*. Universidad de Oviedo. Salas, Asturias, **2008**, 19–26.
18. J. M. Martínez Cachero, en: *Oviedo en el recuerdo*, Real Instituto de Estudios Asturianos, Oviedo, **1992**, 167–181.

19. Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. *Memoria correspondiente a los años 1918 y 1919*, Madrid, **1920**, 138, 140 y 142.
20. Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. *Memoria correspondiente a los años 1920 y 1921*, Madrid, **1922**, 146, 147 y 149.
21. A. Eucken, *Química Física*, Traducción española de la 4ª edición alemana. Manuel Marín, Barcelona, **1942**.
22. J. A. Pajares, comunicación personal.
23. C. García Braña, S. Landrove, A. Tostoes (Eds.), *La arquitectura de la industria, 1925–1965. Registro Docomomo Ibérico*. Fundación Docomomo Ibérico, Barcelona, **2005**.
24. A. Fernández García, *Langreo. Industria, población y desarrollo urbano*, Tesis Doctoral, Facultad de Letras, Universidad de Oviedo, **1980**.
25. A. Gómez de Mendoza, *El plan del nitrógeno (1939–61)*, Documento de trabajo N° 9709, Universidad Complutense de Madrid, 1979.
26. L. Gurwitsch, *Z. Phys. Chem.* **1914**, 87, 323–332.
27. A. M. Williams, *Meddelanden från Kungliga Vetenskapsakademien Nobelinstitut* **1913**, 2, No. 27.
28. A. M. Williams, *Trans. Faraday Soc.* **1914**, 10, 155–159.
29. B. Gustaver, *Koll.-Zeits.* **1922**, 31, 358–362.
30. W. Ostwald, R. de Izaguirre, *Koll.-Zeits.* **1923**, 32, 57–64.
31. E. Swan, A. R. Urquhart, *J. Phys. Chem.* **1927**, 31, 251–276.
32. L. de Brouckère, *Ann. Chim.* **1933**, 19, 79–204.
33. J. J. Kipling, D. A. Tester, *Nature* **1951**, 167, 612–612.
34. J. J. Kipling, *Quart. Rev.* **1951**, 5, 60–74.
35. F. E. Bartell, C. K. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1643–1656.
36. J. J. Kipling, D. A. Tester, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4123–4133.
37. G. A. H. Elton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2958–2961.
38. R. S. Hansen, Y. Fu, F. E. Bartell, *J. Phys. Colloid Chem.* **1949**, 53, 769–785.
39. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
40. R. S. Hansen, W. V. Fackler, *J. Phys. Chem.* **1953**, 57, 634–637.
41. M. Polanyi, *Z. Phys.* **1920**, 2, 111–116.
42. M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1932**, 28, 316–332.
43. M. Polanyi, *Science* **1963**, 141, 1010–1013.
44. R. D. Hansen, R. S. Hansen, *J. Colloid Sci.* **1954**, 9, 1–6.
45. G. Schay, L. G. Nagy, T. Szekrényi, *Period. Polyth. Chem. Eng.* **1960**, 4, 95–117.
46. L. G. Nagy, G. Schay, *Magyar Kémiai Folyóirat* **1960**, 66, 31–37.
47. G. Schay, L. Nagy, *J. Chim. Phys. & Chim. Phys. Biol.* **1961**, 58, 149–158.
48. C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3973–3993.
49. C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 47, 755–765.
50. C. H. Giles, A. P. D'Silva, I. A. Easton, *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 47, 766–778.
51. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723–1732.
52. L. G. Nagy, G. Schay, *Acta Chim. Hung.* **1963**, 39, 365–389.
53. G. Schay, L. Nagy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1966**, 50, 207–223.
54. L. G. Nagy, G. Schay, T. Szekrényi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1967**, 53, 145–168.
55. G. Schay, L. Nagy, *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, 38, 302–311.
56. J. Tóth, *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 46, 38–45.
57. I. Dékány, Á. Zsednai, Z. Király, K. László, L. G. Nagy, *Coll. Surf.* **1986**, 19, 47–66.
58. F. Berger, I. Dékány, *Coll. Polym. Sci.* **1997**, 275, 876–882.
59. S. Y. Elovich, O. G. Larionov, *Izv. Akad. Nauk SSSR., Otd. Khim. Nauk* **1962**, 2, 198–203 (English translation).
60. M. Jaroniec, J. Goworek, A. Dabrowski, *Coll. Polym. Sci.* **1985**, 263, 771–777.
61. L. Gómez-Jiménez, A. García-Rodríguez, J. D. López-González, A. Navarrete-Guijosa, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1987**, 38, 1–13.
62. C. Valenzuela Calahorra, A. García Rodríguez, A. Bernalte García, *Anales Quím. Ser. B* **1985**, 81, 166–171.
63. C. Valenzuela Calahorra, *Discurso leído en el acto de su recepción como académico numerario, Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada*, Granada, **2005**.
64. L. H. Sliwinski, B. H. Davis, *Ambix* **1987**, 34, 81–88.
65. R. C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, **1988**, Ch. 4, 162–258.
66. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, **1990**, Ch. XI, 421–459.
67. R. C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2005**, Ch. 3, 145–199.
68. J. Tóth, en: *Adsorption. Theory, modeling and analysis* (Ed.: J. Tóth), Marcel Dekker, New York, **2001**, Ch. 1, 1–103.
69. I. Dékány, F. Berger, en: *Adsorption. Theory, modeling and analysis* (Ed.: J. Tóth), Marcel Dekker, New York, **2001**, Ch. 10, 573–629.
70. J. Tóth, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 262, 25–31.
71. G. Kalies, P. Bräuer, M. V. Szombathely, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 331, 329–334.
72. S. Arnrich, G. Kalies, P. Bräuer, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 5198–5203.
73. E. J. Bottani, J. M. D. Tascón, en: *Chemistry and Physics of Carbon* (Ed.: L. R. Radovic), Vol. 29, Marcel Dekker, New York, **2004**, Ch. 3, 209–423.
74. E. J. Bottani, J. M. D. Tascón (Eds.), *Adsorption by Carbons*, Elsevier, Amsterdam, **2008**.
75. G. Kalies, R. Rockmann, D. Tuma, J. Gapke, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 5395–5398.
76. J. M. D. Tascón (Ed.), *Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, Amsterdam, **2012**.