

QUIMICA DEL CARBONO

Del mismo autor:

QUIMICA INORGANICA (Adaptada a los nuevos programas)

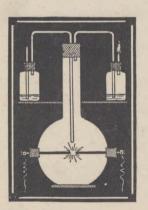
QUIMICA DEL CARBONO

POR EL

Dr. PEDRO AMBIELLE

Obra redactada de acuerdo con los programas (teórico y experimental) de los Colegios Nacionales, Liceos, Escuelas Normales y los programas de Ingreso a las Facultades

SEGUNDA EDICION



EDICIONES F. V. D.

BIBLIOTEGA NACIONAL DE MAESTROS 131+194

Derechos reservados. Queda hecho el depósito prescripto por la ley número 11.723

DOS PALABRAS

La publicación del presente manual de Química del Carbono responde:

al pedido de numerosos profesores, quienes, luego de conocer la Química Inorgánica, la ponderaron, la recomendaron a sus discípulos e instaron al autor a que terminara su obra;

al anhelo de ser útil a los jóvenes estudiantes, poniendo en sus manos un texto que conteste todos los puntos de los nuevos programas vigentes, un texto aligerado del lastre de métodos anticuados, que señale los progresos logrados por la Química;

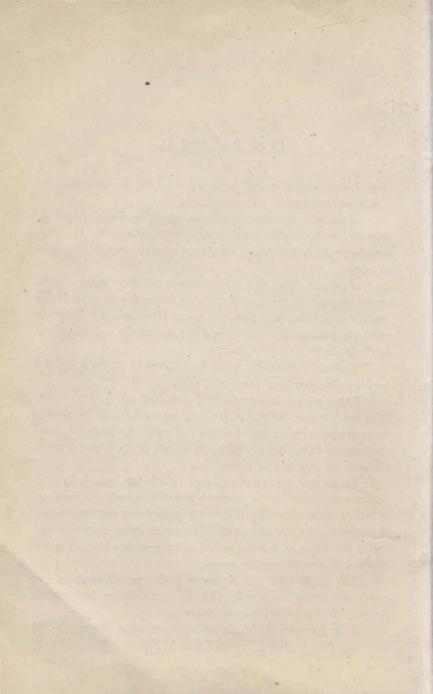
al deseo de facilitar a los bachilleres la preparación del examen de Ingreso a las Facultades.

Claridad en la exposición, sencillez en la expresión, tales son las dos normas a las que, para alivio de los profesores y provecho de los alumnos, el autor ha tratado constantemente de ajustar la redacción de este libro. Unos y otros dirán si ha logrado su propósito.

En lo que a experimentos se refiere, se han dado sólo indicaciones escuetas; el alumno aprenderá más y mejor en el laboratorio, observando las manipulaciones realizadas por el profesor y apuntando en su "Libreta de trabajos prácticos" todos los datos y detalles sobre cada experimento; la práctica no se enseña por la teoría.

Los bachilleres que preparen exámenes de Ingreso encontrarán letras marginales: **M, E,** que señalan los puntos propios de los programas de Ingreso:

a las Escuelas de Medicina, Odontología, Farmacia: M a la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales: E



INDICE DE MATERIAS

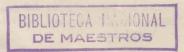
Páge

CAPITULO I
Conceptos iniciales. Objeto de la Química del Carbono. Ele- mentos biogenésicos. Caracteres de los compuestos orgánicos. La fuerza vital. La síntesis orgánica.
CAPITULO II
CAPITULO III
CAPITULO IV
CAPITULO V
CAPITULO VI
CAPITULO VII

Págs.
CAPITULO VIII
Hidrocarburos saturados. Preparación: métodos generales. Pro- piedades: físicas y químicas. Metano: preparación y propiedades.
CAPITULO IX
Hidrocarburos etilénicos. Preparación: métodos generales. Pro- piedades: físicas y químicas. Etileno: preparación y propie- dades.
CAPITULO X 112-122
Hidrocarburos acetilénicos. Preparación: métodos generales. Propiedades: físicas y químicas. Acetileno: preparación y propiedades. Relación entre las 3 series de hidrocarburos acíclicos.
CAPITULO XI 123-128
Derivados halogenados y organo-metálicos. Derivados haloge- nados: preparación, propiedades. Cloroformo. Cloruros de metilo y etilo. Iodoformo. Organo-metálicos.
CAPITULO XII
Petróleos. Propiedades. Composición. Origen. Yacimientos petrolíferos. Extracción. Destilación. Datos estadísticos. Carburantes.
CAPITULO XIII
Alcoholes. Preparación de alcoholes primarios, secundarios, terciarios. Propiedades físicas y químicas. Etanol: fabricación, propiedades. Metanol. Polialcoholes: glicol, glicerol, manitol. Tioalcoholes.
CAPITULO XIV
Fermentación. Fermentación olcohólica. La fermentación en general: agentes, clases, acción diastásica. Evolución del concepto de fermentación. Aplicaciones de la fermentación. Industria del vino. Industria de la cerveza. Industria del alcohol. Fermentos seleccionados.
CAPITULO XV 180-192
Aldehidos. Preparación, propiedades, reactivos. Etanal. Metanal. Cloral.
CAPITULO XVI
Cetanas Prenaración y propiedades generales Propagas

Págs.
CAPITULO XVII 200-221
Glúcidos. Constitución y clasificación. Glucosa: obtención y propiedades. Sacarosa: propiedades. Fabricación del azúcar. Almidón: extracción, propiedades. Celulosa: propiedades. Glucósidos.
CAPITULO XVIII
Acidos. Preparación y propiedades generales. Etanoico: preparación y propiedades. Etanoatos. Acidos no-saturados: series acrílica y propiólica. Industria del vinagre. Acido oxálico. Acidosalcoholes: ácido láctico, ácido tartárico, ácido cítrico. CAPITULO XIX
de los productos líquidos. Industrias derivadas.
CAPITULO XX
Eteres — Anhidridos — Cloruros de ácido. Eteres — óxidos: preparación y propiedades generales. Eter etílico: preparación, propiedades físicas y químicas. Anhidridos: propiedades; anhidrido acético. Cloruros de ácido.
CAPITULO XXI
Esteres — Lípidos. Esterificación y saponificación. Preparación de ésteres y propiedades generales. Esteres más importantes: nitroglicerina, acetato de amilo, etanoato de etilo. Lípidos: constitución, propiedades, hidrólisis, saponificación. Jabones y bujías.
CAPITULO XXII
Funciones nitrogenadas. Nitrilos: preparación, propiedades. Carbilaminas: propiedades. Acido cianhídrico y cianuros. Aminas: preparación, propiedades; metilaminas. Amidas: preparación, propiedades. Urea. Acido úrico.
CAPITULO XXIII
Compuestos cíclicos. Hidrocarburos bencénicos: benceno y homólogos. Derivados halogenados, nitrados, sulfonados. Fun- ciones: alcohol, fenol, aldehido, ácido.
CAPITULO XXIV
Destilación de la hulla. Fabricación del gas de alumbrado. Productos de destilación. Subproductos del alquitrán. Extracción del benceno, del tolueno. Usos de los productos y subproductos.
los productos y subproductos.

Págs
CAPITULO XXV
Hidrocarburos aromáticos. Benceno: preparación, propiedades, aplicaciones. Constitución del núcleo bencénico. Homólogos del benceno: tolueno, xilenos. Naftaleno: propiedades y usos. Antraceno: propiedades y usos.
CAPITULO XXVI
Fenoles — Quinona. Fenoles: preparación, propiedades. Fenol: obtención, propiedades. Difenoles y trifenoles. Naftoles y antroles. Quinonas: benzoquinona.
CAPITULO XXVII
Funciones aromáticas nitrogenadas. Nitrobenceno, Nitrofenoles: ácido pícrico. Aminas aromáticas: fenilamina, toluidinas.
CAPITULO XXVIII
CAPITULO XXIX
Series heterocíclicas. Alcaloides. Colorantes. Series heterocíclicas: pentagonal, exagonal. Alcaloides: extracción, propiedades, reactivos; principales alcaloides. Colorantes. Alcanfor.
CAPITULO XXX
Prótidos. Constitución. Hidrólisis — Aminoácidos. Clasificación: proteínas y proteidos. Propiedades: reacciones de coloración y de precipitación. Lana y seda.
CAPITULO XXXI
Ciclo bioquímico de los elementos. Nutrición vegetal: alimen- tación de los vegetales; esbozo de las grandes síntesis. Nutri- ción animal: alimentación de los animales; transformaciones de las substancias orgánicas. Mineralización de las substancias
orgánicas.



369

INDICE ALFABETICO

CAPÍTULO I

CONCEPTOS INICIALES

OBJETO DE LA QUIMICA DEL CARBONO. — La Química del Carbono o Química Orgánica estudia los compuestos del Carbono ¹. Estos tienen un doble origen, pudiendo ser:

1. compuestos naturales y son:

- a) los que se encuentran en los organismos vivientes: animales o vegetales; tales son: la albúmina, la glucosa, la caseína, el azúcar, las grasas y aceites, el almidón, los alcaloides, el alcanfor, la celulosa, etc.;
- b) los que resultan de la desasimilación, descomposición, fermentación, putrefacción de los anteriores, como: la urea, el ácido úrico, el alcohol, la glicerina, el ácido acético, etc.

Hasta comienzos del pasado siglo se creyó que todos aquellos productos no se podían formar sino sólo y exclusivamente en los organismos vivos; de ahí el nombre de "Química Orgánica", a esta parte de la Química que estudia dichas substancias.

- 2. compuestos artificiales, sintéticos, preparados en los laboratorios o industrialmente:
- a) por transformación, elaboración de productos naturales: citemos las sedas artificiales, obtenidas a partir

Con excepción de los compuestos oxigenados (CO_n, CO), sulfurados (S₂C), sulfocarbonatos; carbonatos y compuestos metálicos, que se estudian en Ouímica mineral.

de la celulosa, las materias colorantes derivadas de los subproductos del alquitrán, el éter sulfúrico, muchísimos productos medicinales, etc.

b) por síntesis, partiendo de los elementos o de substancias minerales: C, H, O, N, CO₂, CO, H₂O, halógenos, ácidos. Ejemplos: el acetileno, obtenido por Berthelot por combinación del C con el H en el arco voltaico; el aldehido fórmico (formol) preparado por hidrogenación del CO₂ en presencia de catalizadores; la urea resultante de la acción del cloruro de carbonilo: Cl₂CO sobre el amoníaco.

Un compuesto será, pues, orgánico, si tiene C en su constitución, sea cual fuera su procedencia: natural o artificial.

ELEMENTOS BIOGENESICOS. — Los elementos que entran en la composición de las substancias orgánicas son pocos: unos 30 solamente. Entre ellos:

cuatro: C, H, O, N, son llamados elementos organógenos, por ser los únicos componentes de la gran mayoría de las substancias orgánicas;

unos 12: C, H, O, N, S, P, Cl, K, Na, Li, Mg, Ca, son los constituyentes esenciales, fundamentales de la materia viviente animal o vegetal;

otros 18: Si, I, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Al, Pb, Sn, Mo, Vanadio, Titanio, B, Br, F, existen en mínimas cantidades en los seres vivientes; ¹ pero son "tan necesarios al metabolismo general como el C, H, O, N y los demás elementos esenciales" (G. Bertrand). Todos esos elementos, existentes en los seres vivientes, han sido llamados elementos biogenésicos.

Estos pocos elementos constitutivos de los compuestos orgánicos son los mismos que hemos estudiado en la

^{1.} En el organismo humano, por ej., hay: Fe: 0,005 %; Cu: 0,000.4 %; Mn: 0,000.05 %. Esos elementos, llamados también, oligo-elementos, desempeñan un papel catalítico; son, por lo tanto, importantísimos y necesarios.

Química Inorgánica. Por otra parte, las substancias orgánicas, tanto en su formación como en sus transformaciones, obedecen las mismas leyes generales que las substancias minerales. Cabe, pues, preguntar: ¿Por qué se divide la Química en dos partes distintas: Química Inorgánica y Química Orgánica?

Son dos los motivos principales que justifican esa división:

- 1º El ingente número de cuerpos que debe estudiar la Química del Carbono; se conocen actualmente más de 300.000 y no pasa día sin que se preparen otras substancias nuevas;
- 2º Los caracteres particulares que presentan los compuestos orgánicos.

CARACTERES DE LOS COMPUESTOS DEL CAR-BONO. — Provienen principalmente de las propiedades del elemento Carbono. Este, efectivamente, posee dos cualidades que no es posible encontrar en otros elementos: afinidad y autosaturación.

- 1º Afinidad extraordinaria del C. Se combina casi indiferentemente con los elementos más diversos, electropositivos y electronegativos, metaloides y metales.
- 2º Autosaturación del C. El C tiene la propiedad de unirse consigo mismo, de saturarse; los átomos de C, así unidos, forman cadenas carbonadas variadísimas: rectas, ramificadas, abiertas o cerradas, con enlaces simples, dobles, triples, etc. Las valencias disponibles, o sea las valencias que no forman ligaduras entre los átomos de C, son saturadas por otros elementos o por radicales. Esas dos propiedades del C explican la
- 3° Complejidad molecular de los compuestos orgánicos: las moléculas orgánicas son complejísimas, mucho más que las minerales; el número de átomos integrantes de estas moléculas, generalmente superior a 10, resulta a menudo considerable: 100, 500, hasta 3.000 y 4.000 en

las substancias albuminoideas. Pero esos edificios moleculares complejos, tienen poca solidez, siendo la

- 4º Inestabilidad, otro carácter de las substancias orgánicas. Salvo muy raras excepciones, se descomponen a temperaturas poco elevadas; casi ninguna puede resistir temperaturas superiores a 500°-600°. Cuando la substancia contiene O, o cuando se calienta en contacto con el aire, la descomposición produce CO₂ y H₂O. Si la cantidad de O es escasa, la substancia se carboniza, dejando un residuo de C.
- 5° Pereza química. A pesar de su poca estabilidad, los compuestos del C se transforman lenta y progresivamente; debido a esa lentitud, a esa pereza, las reacciones no desprenden mucho calor y con frecuencia son limitadas por reacciones contrarias. (Véase esterificación y saponificación: cap. XXI).
- 6º La isomería es otra propiedad muy común en las substancias orgánicas por la cual una misma fórmula molecular puede representar varios compuestos dotados de propiedades diferentes. En los capítulos siguientes comprenderemos, cuán frecuente e importante es la isomería y cómo ella es la causa del número elevadísimo de substancias orgánicas.

FORMACION NATURAL DE SUBSTANCIAS OR-GANICAS. — Los organismos vivientes animales y vegetales son una fuente abundantísima e inagotable de compuestos orgánicos. En los organismos animales, los distintos procesos de: digestión, absorción, metabolismo, secreción, así como las fermentaciones, la putrefacción de cadáveres, etc., originan muchísimos productos orgánicos. Las plantas, en sus células, operan síntesis maravillosas. En efecto, empleando todas las mismas

materias primas: anhidrido carbónico, aire, agua, pequeñas cantidades de sales minerales: nitratos, fosfatos, etc.; y bajo la acción de los mismos agentes físicos y químicos: energía solar, radiaciones, luz, calor, fermentos y diastasas; mediante

reacciones diversas: combinaciones, condensaciones, hidrólisis, polimerizaciones, oxidaciones, reducciones, etc.; elaboran

productos variadísimos: alcoholes, ácidos, ésteres, azúcares, substancias amiláceas, celulosa, grasas, aceites, aldehidos, alcaloides, materias albuminoideas, sales orgánicas, vitaminas, etc. En cuanto al

modo de obrar de las plantas (y de los organismos animales), debemos reconocer que es admirable por su ordenada perfección, su certera eficacia, su sencillez y su constancia.

Todo aquello nos dice que, en los seres vivientes (animales y vegetales), existe un principio activo, una fuerza que ordena y coordina todas las energías, aplicándolas, de un modo tan suave y perfecto, a la elaboración de las substancias necesarias al ser vivo.

A ese principio misterioso, Berzelius dió el nombre de fuerza vital.

TEORIA DE LA FUERZA VITAL. — Hasta principios del siglo pasado, a pesar de repetidas tentativas, no se había logrado jamás preparar productos análogos a los extraídos de los animales y vegetales. Ante esa impotencia, Berzelius (1820) sacó la conclusión de que, si bien podían transformarse los compuestos orgánicos mediante reactivos minerales, no era posible obtener dichos compuestos partiendo de materias inorgánicas; que "sola la fuerza vital podía operar la síntesis" de aquellas substancias en los organismos vivientes.

Gerhardt no pensaba diferentemente: "Es esta fuerza misteriosa, la fuerza vital, quien determina exclusivamente los fenómenos químicos observados en los seres vivientes y su acción se ejerce según leyes esencialmente distintas de las que rigen el movimiento de la materia".

Esa teoría de la fuerza vital ha sido abandonada por completo ante los magníficos resultados de la síntesis orgánica.

SINTESIS ORGANICA. — En 1825, ¹ el químico alemán Wöhler, calentando el isocianato de amonio OCN—NH₄, preparó la urea: CO(NH₂)₂.

En 1834, Liebig prepara el ácido oxálico.

En 1843, Kolbe obtiene el ácido acético, y en 1860 el ácido salicílico.

En 1848, el químico francés Wurtz logra preparar sintéticamente toda una familia de substancias: las aminas.

En 1854, el genial sintetizador Marcelino Berthelot inicia una larga serie metódica de síntesis, efectuadas a partir de los elementos o de substancias minerales, obteniendo:

el alcohol etílico, en 1854;

el ácido fórmico, en 1856;

el alcohol metílico, en 1857;

el acetileno, en 1862, partiendo de los elementos: C e H;

el alcohol etílico, en 1862, a partir del acetileno. Preparó, además, otros muchos cuerpos: ácidos, grasas, esencias, etc.

Entre los químicos modernos, cabe nombrar al químico alemán E. Fischer (síntesis de azúcares, de alcaloides, de polipéptidos); a los químicos franceses Sabatier y Senderens (estudios sobre catálisis por los metales); a V. Grignard, que con el descubrimiento de los órganomagnesilos, ha puesto en manos de los sintetizadores métodos seguros y fecundos.

IMPORTANCIA DE LA SINTESIS ORGANICA. — Científica y prácticamente la síntesis orgánica tiene suma importancia.

^{1.} Sólo tres años más tarde (1828) publicó su descubrimiento.

1º Científica. — Es un complemento indispensable del análisis. "La química no es solamente la ciencia del análisis, es también la ciencia de la síntesis" (Berthelot).

Nos permite conocer mejor la constitución y las propiedades de las substancias complejas elaboradas con substancias más simples.

Finalmente, la síntesis orgánica, al producir compuestos orgánicos con material inorgánico, demuestra la unidad de la química y la identidad de las fuerzas químicas y de las leyes que rigen la formación de los compuestos del C, naturales o artificiales.

2° **Práctica.** — Nos brinda procedimientos seguros para obtener nuevas substancias.

Muchísimos compuestos sintéticos tienen aplicaciones medicinales o industriales: productos farmacéuticos (anestésicos, hipnóticos, febrífugos), alcaloides artificiales, materias colorantes, resinas sintéticas (bakelita, galalit, vidrio orgánico), sedas artificiales, perfumes, caucho sintético, nafta sintética, explosivos, etc.

La obtención de substancias por síntesis resulta a menudo más económica que su extracción de fuentes naturales; tales son: la alizarina sintética, el índigo y alcanfor artificiales, ¹ el ácido acético de síntesis, la adrenalina sintética, etc.

Los compuestos orgánicos artificiales, obtenidos por transformación de los naturales o por síntesis totales, son mucho más numerosos que los naturales; de los 300.000 compuestos del C conocidos, más de 200.000 son productos de laboratorio o industriales; a cuya lista ya tan larga deben agregarse anualmente centenares de cuerpos nuevos.

^{1.} La alizarina se extraía antiguamente de la "Rubia tinctorum"; su obtención sintética por Graebe (1869) suprimió por completo el cultivo de la Rubia. Lo mismo puede decirse del añil (índigo), sintetizado por Baeyer, en 1880. Las industrias del celuloide, de las pólvoras sin humo, etc., emplean grandes cantidades de alcanfor; el alcanfor natural, que no puede satisfacer la enorme demanda de dichas industrias, es reemplazado por el alcanfor sintético, preparado a partir de la trementina.

CAPÍTULO II

ANALISIS INMEDIATO

OBJETO DEL ANALISIS INMEDIATO. — El análisis inmediato tiene por objeto extraer, aislar las substancias puras. — Estas se denominan habitualmente "principios inmediatos" o "especies químicas".

Las especies químicas, o principios inmediatos, son los compuestos químicos puros, de constitución definida, dotados de propiedades físicas y químicas constantes.

Los compuestos orgánicos que nos proporciona la naturaleza y los que la síntesis fabrica en los laboratorios no se presentan generalmente al estado puro, sino que forman mezclas complejas, muy complejas a veces.

La leche, por ejemplo, es una mezcla de: agua, manteca, caseína, lactosa o azúcar de leche, sales minerales (fosfatos, citratos, cloruros), albúmina, globulina.

La harina de trigo contiene varias substancias: almidón, grasas, substancias nitrogenadas.

Las grasas son mezclas de palmitina, estearina, oleína, butirina, etc.

La primera tarea del químico será, pues, de deshacer esas mezclas para obtener las substancias integrantes al estado puro.

PROCEDIMIENTOS DE ANALISIS. — Para realizar esa tarea analítica, el químico tiene a su disposición distintos procedimientos: 1) mecánicos; 2) físicos; 3) químicos,

- I. Métodos mecánicos, sólo aplicables a los sistemas heterogéneos. Los más usados son: la filtración, la decantación, la centrifugación y la levigación:
- a) La filtración y la decantación permiten separar los sólidos de los líquidos. Son de uso diario en los laboratorios, donde sirven para separar precipitados;
- b) La centrifugación acelera la decantación y se emplea especialmente para separar sólidos dispersados en líquidos siruposos, espesos. Ejemplos: centrifugación del jarabe azucarado para separar el azúcar de la melaza (cap. XVII). Obtención de la naftalina y del antraceno (cap. XXV);
- c) La levigación utiliza, para separar los sólidos mezclados, una corriente de agua que arrastra unos y deja los demás. Ejemplo: extracción del almidón.
- II. Métodos físicos. Son los que, sin alterar la composición de las especies químicas, permiten aislarlas, valiéndose de las propiedades físicas de dichas especies: estado físico, solubilidad, fusibilidad, volatilidad, etc.
- a) Presión. Separa las substancias líquidas contenidas en otras sólidas. Ejemplos: extracción de los aceites de oliva, de maní, de algodón. Obtención del guarapo por trapichado de la caña azucarera.
- b) Vacío o presión reducida, para extraer los gases disueltos, en líquidos. Así, el petróleo se "estabiliza" eliminando por medio del vacío, o por el calor y vacío conjuntamente, los hidrocarburos gaseosos que contiene en disolución. (Ver cap. XII).
- c) Fusión. Mediante la fusión podemos separar substancias de distinta fusibilidad o una substancia fusible mezclada con otras que no funden. Ejemplos: Extracción de la grasa del sebo. Eliminación del ácido oleico en la preparación de la estearina para bujías (capítulo XXI).

d) Sublimación. Es el paso directo del estado sólido al gaseoso y del estado gaseoso nuevamente al sólido. Se emplea para separar, de un complejo natural, las substancias sólidas volátiles que contiene.

El ácido benzoico, por ejemplo, se obtiene fácilmente calentando una resina aromática, el benjuí, en una cápsula;



Fig. 1.

se recubre la cápsula con papel de filtro y se coloca encima un cono de cartulina. El ácido benzoico se sublima y sus vapores, atravesando los poros del papel, van a condensarse sobre las paredes frías de la cartulina, tapizándolas con hermosos cristales (fig. 1). La naftalina se purifica por sublimación.

e) Congelación fraccionada. Se aplica en los casos de mezclas de substancias líquidas que se solidifican a distintas temperaturas. Sea, por ejemplo, una mezcla de benceno (p. de fusión 5°) y de tolueno (p. de fusión

—95°); enfriándola enérgicamente el benceno cristaliza y puede así separarse del tolueno que permanece líquido; los cristales de benceno contienen aún un poco de tolueno; fundiéndolos y repitiendo varias veces la congelación fraccionada se puede conseguir benceno puro.

f) Disolución. Este método muy empleado sirve para separar substancias sólidas o líquidas de distinta solubilidad en un solvente dado o para aislar una substancia soluble de otras insolubles.

LOS DISOLVENTES más usados en química orgánica son líquidos neutros: agua, alcoholes etílico y metílico, éter sulfúrico, cloroformo, acetona, tetracloruro de C, éter de petróleo, benceno, nafta, sulfuro de C; ácidos: ácidos acético, clorhídrico, sulfúrico; alcalinos: amoníaco, etc.

De más está decir que el disolvente utilizado no debe reaccionar sobre los componentes de la mezcla. LOS DIGESTORES Y EXTRACTORES son los aparatos empleados para efectuar las disoluciones. Los más comunes son el digestor de Robiquet y el extractor de Soxhlet.

El Robiquet (fig. 2) consta de un frasco con tubu-

ladura lateral y robinete y de una alargadera A, provista de una llave. El cuerpo que se quiere tratar se desmenuza y se coloca en la alargadera, agregando luego el disolvente; después de un tiempo más o menos largo se abre la llave y la solución pasa al frasco F. El Robiquet se utiliza para disoluciones en frío.

El Soxhlet, (fig. 2), en cambio, trabaja en caliente. El disolvente, calentado en el balón A, hierve; los vapores escapan por el tubo t, se condensan en el refrigerante

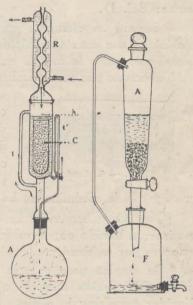


Fig. 2. — Soxhlet y Robiquet.

de reflujo R y caen sobre la materia orgánica contenida en una bolsita de amianto o de papel de aluminio C; cuando el líquido alcanza el nivel h vuelve al balón por el sifón t'.

Para separar el disuelto del disolvente se usan diversos procedimientos: evaporación o destilación simple, si el disuelto es sólido; cristalización fraccionada, cuando un mismo líquido contiene disueltos varios sólidos de distinta solubilidad; destilación fraccionada, si el disuelto es líquido (v. gr. aceite en benceno), o cuando se hallan disueltos varios líquidos en el mismo disolvente.

g) Diálisis. Sirve para separar las substancias cristalizables de las substancias coloidales. Las substancias cristalizables gozan de la propiedad de atravesar las membranas de pergamino o de colodión; los coloides en cambio no pasan. (Recuérdese lo estudiado en el primer curso: Bol. I).

Bastará un ejemplo: sea una mezcla de albúmina (coloide) con urea (cristaloide). Después de diluirla en agua, colocamos la mezcla en un recipiente cuyo fondo está obturado por una membrana de pergamino P; hun-



Fig. 3. - Dializador.

dimos dicho recipiente en otro mayor, lleno de agua destilada (fig. 3); después de cierto tiempo podemos comprobar que el agua del recipiente mayor contiene

urea y que la albúmina no ha atravesado la membrana.

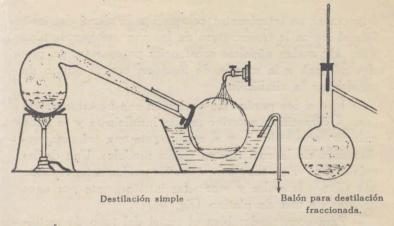
Destilación. La destilación consiste en vaporizar un líquido por el calor y en condensar luego sus vapores por enfriamiento.

Se emplea para separar una substancia sólida disuelta (destilación simple), o para separar dos o más líquidos miscibles de distinto punto de ebullición (destilación fraccionada).

LA DESTILACIÓN SIMPLE se puede hacer con una retorta y un balón sumergido en agua fría (fig. 4); los vapores del líquido se condensan en el balón y al final queda el sólido solo en la retorta.

LA DESTILACIÓN FRACCIONADA es una operación más delicada:

a) si los puntos de ebullición de los líquidos mezclados son muy distantes (70° o más; v. gr. ácido acético: 118°, con aldehido etílico: 21°) se utiliza un balón provisto de un tubo lateral oblicuo con el cual se enchufa un re-



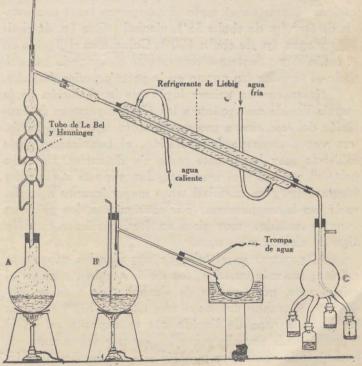


Fig. 4. — Destilación fraccionada y Destilación al vacío.

frigerante; un termómetro colocado a la altura del tubo lateral indica la temperatura de los vapores que destilan (fig. 4); suelen añadirse substancias porosas (v. gr. piedra pómez) a la mezcla de líquidos, con el objeto de regularizar la ebullición;

b) si los puntos de ebullición son bastante cercanos, el dispositivo anterior resulta insuficiente y se debe colocar entre el balón y el refrigerante una columna rectificadora de la cual existen varios modelos. Una de las más usadas es un tubo con ampollas unidas exteriormente por sifones laterales y separadas interiormente por unos dedales de tela de platino (fig. 4 A).

Para comprender bien el papel del tubo de rectificación, veamos un ejemplo. Supongamos tener una mezcla de éter (p. de ebul.: 35°), alcohol etílico (p. de ebul: 78°) y agua (p. de ebul.: 100°). Colocamos el líquido en el balón A y calentamos suavemente observando con cuidado el termómetro puesto en la parte superior del tubo.

Notaremos en primer lugar que la ebullición de la mezcla líquida no empieza a los 35°, temperatura de ebullición del éter, sino a una temperatura superior. Además, una vez comenzada la ebullición, el termómetro sigue subiendo muy lentamente, pero sin detenerse. Por otra parte el alcohol y el agua despiden vapores a cualquier temperatura y en cantidad tanto mayor, cuanto más elevada sea la temperatura; por consiguiente, los primeros vapores emitidos, muy ricos en éter, contienen también algo de alcohol y de agua.

Al penetrar en el tubo de ampollas los vapores se enfrían; los más volátiles, los de éter, suben y pasan al refrigerante, mientras los de alcohol y de agua se condensan refluyendo por los sifones laterales hasta el balón. La pequeña capa de líquido que se deposita así en el fondo de cada ampolla y que los vapores deben atravesar burbujeando contribuye también a la condensación de las porciones menos volátiles.

Recogiendo el destilado en varios recipientes, ¹ tendremos sucesivamente éter puro, éter con alcohol, alcohol casi puro, alcohol acuoso, agua. Es de advertir que la separación completa de ciertos líquidos, v. gr.: alcohol y agua, es imposible, por destilación.

LA DESTILACIÓN EN EL VACÍO o a presión reducida, se aplica a las mezclas cuyos componentes se descomponen fácilmente por el calor, o que reaccionan entre sí a su temperatura de ebullición normal; la disminución de presión, que se consigue generalmente con una trompa de agua, hace descender la temperatura de ebullición de unos 50° - 100°, permitiendo así destilar substancias poco estables.

DESTILACIÓN EN CORRIENTE DE VAPOR. Existen numerosas substancias orgánicas, poco o nada solubles en agua y fácilmente descomponibles a su temperatura de

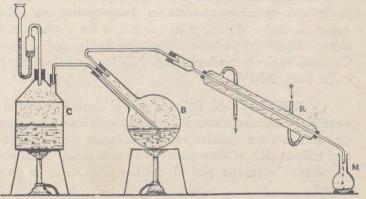


Fig. 5. — Destilación con arrastre por el vapor de agua.

ebullición, que gozan de la propiedad de poder ser arrastradas por una corriente de vapor de agua; lo que permite separarlas de otras substancias fijas o solubles. Citemos: los fenoles, las aminas aromáticas, el alcanfor.

^{1.} Mediante el separador C (fig. 4).

La operación se realiza con el dispositivo señalado en la fig. 5. El vapor, producido en una caldera C, va a burbujear en el balón inclinado B, de paredes gruesas, que contiene la substancia que se quiere arrastrar; el vapor de agua cargado de los vapores de la substancia se condensa en el refrigerante R y se recoge en M. Para separar la substancia arrastrada del agua de condensación, basta decantar o agregar un disolvente apropiado que disuelva la substancia.

III. Métodos químicos. Cuando los procedimientos físicos de análisis no dan resultado o son de aplicación difícil, se recurre a los químicos, que transforman uno de los componentes de la mezcla en un compuesto del cual se puede luego aislar fácilmente. Esos métodos, muy variados, se emplean principalmente en la extracción de ácidos orgánicos: cítrico, acético, etc., de la glucosa.

La llamada destilación seca o pirogenación es un procedimiento químico; consiste en descomponer una substancia mediante el calor y en condensar los distintos productos de descomposición. Ejemplos de destilación seca: Destilación de la madera (cap. XIX); destilación de la hulla (cap. XXIV).

VERIFICACION. Dijimos que el análisis inmediato tiene por finalidad aislar las especies químicas o substancias puras. Pero ¿cuáles son los criterios de pureza de una substancia? ¿Cómo podremos cerciorarnos de si una substancia, separada por el análisis inmediato, es pura o no?

Esos criterios de pureza son las constantes físicas de las especies químicas.

Las constantes físicas son los valores numéricos de ciertas propiedades físicas que caracterizan las substancias químicamente puras. Esos valores numéricos vienen consignados en las Tablas de constantes. Las más importantes son: El punto de fusión de los sólidos, el punto de ebulli-

ción para los líquidos, la forma cristalina, la solubilidad, el peso específico.

I. Punto de fusión. Es aquella temperatura fija y constante a la cual un riguido puro hieros bajo la presión normal, de sues rado de la Liguido

Una substancia sólida químicamente pura funde siempre a una temperatura determinada; mientras dura la fusión, la temperatura permanece invariable.

La determinación del punto de fusión se hace cómodamente con el dispositivo señalado en el grabado 6 a; una pequeña cantidad de la substancia bien seca y pulverizada se coloca en un tubo de pequeño calibre (4-6 mm.), atado a un termómetro; el tubo y el termómetro se ponen en un tubo de ensayo con SO₄H₂ concentrado y el conjunto se calienta en un balón que contiene también SO₄H₂. ¹

Cuando se ve que el sólido comienza a fundir se nota la temperatura y se sigue calentando muy suavemente. Si la substancia es pura la columna mercurial quedará estacionaria.

Recuérdese que las sales y otros compuestos, que llevan "agua de cristalización", tienen dos fusiones: 1ª fusión acuosa; 2ª fusión ígnea, que es la verdadera.

Nótese también que algunas substancias orgánicas (v. gr.: grasas) no tienen un punto de fusión bien definido; tienen fusión pastosa. Otras substancias se descomponen durante la fusión.

Práctica: Determinación del punto de fusión de algunas substancias puras. Con el dispositivo señalado en el grabado, experimentese con naftaleno (p. de fusión: 80°), con ácido esteárico (p. de fusión: 69°), con ácido tartárico (p. de fusión: 170°).

II. Punto de ebullición. Es aquella temperatura fija y constante, a la cual un líquido puro, hierve, bajo la presión normal.

Si la substancia líquida es químicamente pura hervi-

^{1.} O bien aceite, glicerina, anilina.

rá siempre a una temperatura fija, bajo la misma presión; durante toda la ebullición, la temperatura permanecerá constante.

Para averiguar el punto de ebullición de una substancia líquida, se la calienta en un balón de destilación fraccionada (fig. 6), colocando el bulbo del termó-

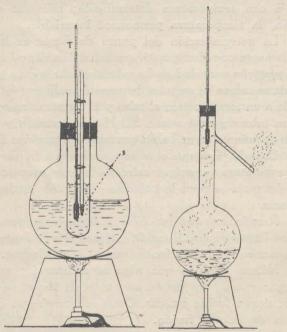


Fig. 6. — Punto de fusión y punto de ebullición.

metro a la altura del tubo lateral. Como los vapores de muchas substancias orgánicas son fácilmente inflamables, se suelen condensar con refrigerante lo mismo que en la destilación.

Práctica: Determinación del p. de ebullición de algunas substancias puras. Háganse ensayos con alcohol (p. de ebullición: 78°), con ácido acético (p. de ebull.: 118°), con benceno (p. de ebull.: 80°), con acetona (p. de ebull.: 56°).

III. Forma cristalina. El examen microscópico de una substancia orgánica cristalizada puede proporcionarnos datos interesantes acerca de su pureza. Si los cristales observados son idénticos y homogéneos podemos afirmar que nos hallamos en presencia de una substancia pura.

Práctica: Observación de algunas substancias orgánicas cristalizadas:

- 1) macroscópica (sin instrumentos); obsérvense: azúcar cande, ácido tartárico, sal de Seignette o tartrato doble de K y Na, acetato de cobre, ácido cítrico, etc.;
- 2) con lente, pueden observarse: urea, hidrato de cloral, oxalato de K, oxalato de amonio, estricnina, etc.;
- 3) con microscopio, se podrán ver los cristales de: naftaleno, yodoformo, glucosa, ácido benzoico, etc.
- IV. Peso específico. Las tablas de constantes indican el peso específico correspondiente a cada especie química. Bastará, pues determinar la densidad de la substancia por los medios adecuados: Picnómetros, balanza hidrostática, etc. Si el peso específico hallado concuerda con el que dan las Tablas tendremos una prueba más de la pureza de la substancia.
- V. Solubilidad. Varios son los factores que influyen en la solubilidad: substancia disuelta, disolvente, temperatura del disolvente y además, para los gases, la presión. Pero en un disolvente dado y a una temperatura determinada el coeficiente de solubilidad de una substancia quimicamente pura es constante e invariable. La solubilidad constituye por consiguiente un buen criterio de pureza.

Práctica: Ensayar la solubilidad de 2 ó 3 especies químicas en varios disolventes neutros. Tómense: sacarosa, glucosa, aceite, urea, jabón, parafina, resina, grasa. Como disolventes neutros, elíjanse los más usados: alcohol, benceno, cloroformo, éter, nafta, sulfuro de carbono, acetona,

Además de esas propiedades físicas constantes que nos permiten comprobar su pureza, las substancias orgánicas presentan ciertos Caracteres organolépticos: Llámanse "organolépticas" aquellas propiedades de las substancias que percibimos con nuestros sentidos; tales son el color, el sabor, el olor.

Dichas propiedades, aunque de nada o poco nos sirven para apreciar el grado de pureza de las substancias, nos revelan sin embargo su presencia.

Así muchos compuestos orgánicos despiden un olor particular, propio, "característico". Citemos: el éter, el fenol, la naftalina, el cloroformo, el formol, etc.

El sabor de las substancias tiene importancia en ciertos casos. Tienen un sabor dulce: los azúcares, la glucosa, la glicerina, el glicol; el ácido pícrico, la aspirina, la estricnina son amargos.

El color es un carácter de mayor interés no sólo por el color particular de las substancias orgánicas, por lo general incoloras o blancas, sino también y sobre todo por las coloraciones que dan con los reactivos que permiten reconocerlas.



CAPÍTULO III

ANALISIS ELEMENTAL

El análisis elemental investiga cuáles son los elementos integrantes de una substancia pura y la proporción en que se hallan combinados. Es cualitativo y cuantitativo.

El análisis cualitativo tiene por objeto investigar cuáles son los elementos constitutivos de una substancia pura.

El análisis cuantitativo tiene por objeto determinar las proporciones en que se hallan combinados los elementos de una substancia dada.

ANALISIS ELEMENTAL CUALITATIVO

Sabemos que el C es el elemento esencial de todo compuesto orgánico; por lo tanto, el primer ensayo analítico será para reconocer la presencia de C en la substancia analizada. Luego se investigarán el H, el N, el O; después los halógenos y los metales. El O no se investiga en análisis cualitativo; su presencia y su proporción se determinan simultáneamente en el análisis cuantitativo.

I. Investigación del Carbono. Se hace mediante un oxidante, ordinariamente el óxido cúprico: CuO. Una porción de la substancia-problema se mezcla íntimamente con óxido cúprico previamente calcinado (1 parte de

substancia por 5 de óxido); se introuce la mezcla en un tubo de ensayo, provisto de un tubo de desprendimien-

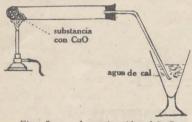


Fig. 7. - Investigación del C.

to, cuyo extremo se sumerge en agua de cal (fig. 7). Se calienta al rojo oscuro. 1 El calor descompone la substancia orgánica. cuvo C reduce el CuO. con formación de CO. Este enturbia el agua

de cal, dando un precipitado de CO.Ca:

Experimentese con azucar, glucosa, etc....

II. Investigación del Hidrógeno. Se procede como

en el caso anterior mezclando un poco de substancia desecada con CuO recientemente calcinado. La substancia se descompone por el calor, proporcionando H, el cual reduce el CuO con producción



Fig. 8. - Investigación del H.

de vapor de agua, que se condensa en un tubo en U sumergido en agua fría (fig. 8):

$$H_2 + CuO \longrightarrow H_2O + Cu$$

Para caracterizar el C y el H en una substancia líquida

^{1 11} 日本日曜 1 電口車 1. Se recomienda mantener el tubo en posición horizontal, como muestra el grabado; de no hacer así, el vapor de agua condensado en la boca del tubo corre hasta la parte caliente, provocando muy a menudo la ruptura del tubo,

volátil (éter, benceno, alcohol, etc.) se hacen pasar los vapores de dicha substancia por un tubo que contiene CuO calentado al rojo (fig. 9).

- III. Investigación del Nitrógeno. La presencia de N en los compuestos orgánicos se comprueba por 2 métodos:
- Por el K o el Na metálico. (Método Lassaigne, 1843). Una pequeña cantidad de materia seca se mezcla

con un poco de K o de Na cortado en laminillas y desecado entre 2 hojas de papel de filtro; colocada la mezcla en un tubito bien seco, se calienta en la llama de un Bunsen, suavemente al principio,

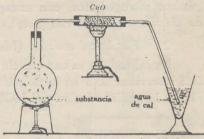


Fig. 9. — Investigación del C.

luego fuertemente hasta el rojo; se introduce entonces el tubo caliente en un vaso con 10-15 cc. de agua destilada fría, rompiéndose el tubo; se filtra para separar los trozos de vidrio y el residuo carbonoso.

Si la substancia contiene N, se ha formado cianuro de K (o de Na) con el C y el N de la substancia:

Agregando al líquido filtrado (que debe tener reacción alcalina; de lo contrario se alcaliniza con unas gotas de HOK) algunas gotas de una solución de SO₄Fe y de Cl₃Fe y haciendo hervir durante 2-3 minutos, se forma ferrocianuro de K o prusiato amarillo:

SO₄Fe + 6 KCN
$$\longrightarrow$$
 SO₄K₂ + Fe (CN)₆K₄ (ferrocianuro de K)
Se añade entonces CIII. Si la substancia no contiene

 Para neutralizar el (HO)₃Fe que se forma en la reacción anterior, juntamente con el ferrocianuro. N, el líquido queda amarillento; si contiene N, se obtiene una solución de color azul intenso (o verde si hay poco N), que después de algún tiempo de reposo, deja un precipitado de azul de Prusia o ferrocianuro férrico:

3 Fe (CN)₆ K₄ + 4 Cl₃Fe
$$\longrightarrow$$
 12 ClK + [Fe(CN)₆]₃Fe₄ (ferrocianuro férrico)

Este método es aplicable a todos los compuestos orgánicos nitrogenados, con excepción de los diazoicos y de ciertos derivados del pirrol.

2) Por la cal sodada. (Método Faraday, 1825).

La cal sodada es una mezcla de (HO)₂Ca con HONa; éste interviene sólo en la reacción: el (HO)₂Ca tiene por objeto impedir la fusión del HONa que atacaría el vidrio.

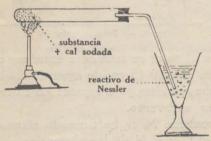


Fig. 10. - Investigación del N.

Calentando una porción de substanciaproblema con 5 partes de cal sodada (figura 10), se desprende NH₃, que se reconoce fácilmente por su olor característico, o mejor por el reactivo de Ness-

ler (yodo-mercurato de K en solución potásica: 2 IK, I₂Hg, HOK), con el cual da un precipitado rojo-anaranjado de yoduro de dimercuriamonio: INH₂Hg₂O (ver lámina en colores, N° 15).

Substancias para experimentar: albúmina seca, caseína, urea. Con la urea tendremos:

$$CO \left\langle \begin{array}{c} NH_2 \\ NH_2 \end{array} \right. + \ 2 \ HONa \longrightarrow CO_3Na_2 \ + \ 2 \ NH_3$$
urea
amoníaco

Este método es aplicable sólo a ciertas substancias nitrogenadas: aminas, amidas, nitrilos.

IV. Investigación del Azufre. Puede hacerse:

1) Por el Na (o por el K) metálico. Se trata la substancia como en el caso del N (primer método), formándose sulfuro de Na: SNa₂. Unas gotas del líquido filtrado agregadas a una solución de nitroprusiato sódico, producen una hermosa coloración violeta intensa; con una

solución de acetato de plomo, dan un precipitado negro de sul-

furo de plomo.

2) Por oxidación. Se funde en un crisol (fig. 11) 1 parte de la substancia en estudio con 4 partes de la mezcla fundente y oxidante CO₃Na₂ + NO₃K, o con peróxido de Na puro: Na₂O₂. Se agrega agua y se filtra, añadiendo luego ClH hasta reacción ácida.



Fig. 11.

Echando en el líquido filtrado y acidulado unas gotas de una solución de Cl₂Ba, notamos la formación inmediata de un precipitado blanco de sulfato de Ba: SO₄Ba:

$$SO_4K_2 + Cl_2Ba \longrightarrow 2 ClK + SO_4Ba$$
.

Experimentese con albúmina seca, clara de huevo.

V. Investigación del Fósforo. La presencia de fósforo se reconoce fundiendo la substancia con la mezcla: CO₃Na₂ + NO₃K, lo que produce fosfato de K, que se disuelve en agua y se filtra. Por adición de ácido nítrico en exceso y de molibdato de NH₄, [MoO₄ (NH₄)₂], se obtiene, en caliente, un precipitado cristalino amarillo de fosfomolibdato amónico:

$$O = P \left\{ egin{array}{l} O - (M_0O_3)_4 - NH_4 \\ O - (M_0O_3)_4 - NH_4 \\ O - (M_0O_3)_4 - NH_4 \end{array} \right.$$

La adición de mixtura magnesiana (Cl₂Mg+ClNH₄ + NH₃), en vez de molibdato amónico, produce un pre-

cipitado blanco, cristalino de fosfato amónico-magnésico (PO₄MgNH₄).

Háganse experimentos con cenizas de garbanzos, de habichuelas.

ANALISIS ELEMENTAL CUANTITATIVO

Los procedimientos de análisis cuantitativo varían según que la substancia contenga o no Nitrógeno. Existen además métodos especiales para dosificar los halógenos, el S, el P. Sólo consideraremos dos casos:

- 1º La substancia contiene: C, H, y tal vez O.
- 2º La substancia contiene además Nitrógeno.

ANALISIS DE UNA SUBSTANCIA NO-NITROGENADA

Fundamento del método. Un peso conocido de substancia-problema se somete a la acción de cuerpos oxidantes: CuO, Oxígeno, cromato de Pb, etc.; todo el C pasa al estado de CO₂ y todo el H al estado de H₂O. El CO₂ y el H₂O se recogen separadamente y de sus pesos se deduce el peso del C y el peso del H contenidos en la substancia.

El O se dosifica por diferencia.

Equipos de análisis. Descripción. Consta el equipo ordinario de:

- 1) un tubo de combustión, de vidrio poco fusible (vidrio de Jena), de unos 80 ctms. de largo y de 15 mm. de diámetro interior; se llena como lo indica el grabado (fig. 12);
- 2) una navecilla de platino o de porcelana, en la cual se coloca un peso conocido (150-250 mgrs.) de substancia pura y bien seca; ¹

^{1.} Si la substancia es un líquido volátil, se la coloca en una ampollita de paredes delgadas s (fig. 13), que se introduce en el tubo de combustión, cubriéndola luego con CuO; bajo la acción del calor el líquido se vaporiza y rompe la ampollita.

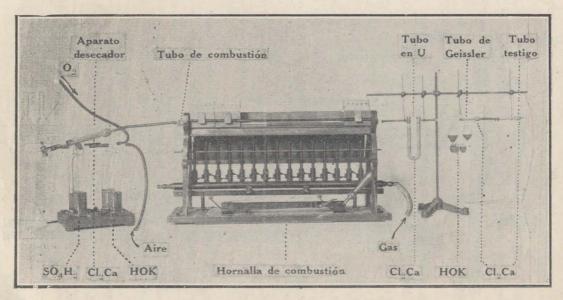


Fig. 12. — Equipo de análisis cuantitativo.

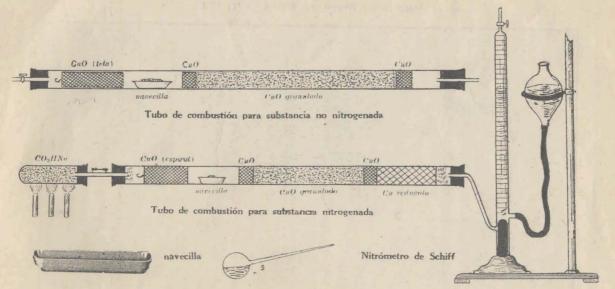


Fig. 13. — Tubos de combustión para análisis cuantitativo.

3) tubos de absorción, en los cuales se recogen los productos de la combustión: CO₂ y H₂O (fig. 12); éstos son:

UN TUBO EN U, lleno de Cl₂Ca granulado o de piedra pómez embebida en SO₄H₂; dicho tubo tiene por finalidad absorber el H₂O formada;

UN TUBO DE GEISSLER, con solución concentrada de HOK, que fija el CO₂;

UN TUBO RECTO CON BOLA, unido generalmente al de Geissler; contiene Cl₂Ca, destinado a retener el vapor de agua que puede producir el burbujeo del CO₂ caliente en la solución de HOK;

UN TUBO-TESTIGO, con Cl₂Ca o cal sodada; el peso de éste no debe variar en el curso de la operación;

- 4) hornalla de combustión, formada por unos 150 20 picos de Bunsen para calentar el tubo de combustión;
- 5) aparato desecador de gases (Oxígeno y aire); el Cl₂Ca y el SO₄H₂ concentrado absorben la humedad de dichos gases; el HOK elimina el CO₂ contenido en el aire.

Marcha del análisis. Después de pesar prolijamente y por separado los tubos de absorción y después de hacer pasar una corriente de O seco y caliente por el tubo de combustión, se enchufan los tubos de absorción. Se calienta entonces el tubo de combustión progresivamente y empezando por los extremos, hasta llegar a la temperatura del rojo. El CuO oxida la substancia descompuesta por el calor, formando CO₂ y H₂O. Cuando cesa el burbujeo de CO₂ en el tubo de Geissler, se da por terminada la operación; ésta dura habitualmente 2-3 horas. Se lanza entonces una corriente de aire para expulsar del tubo de combustión el CO₂ y el O remanentes.

Enfriados los tubos de absorción se pesan nuevamente y por separado. El aumento de peso del tubo en U representa el peso del H₂O; el aumento de peso del tubo de Geissler y del tubo recto juntos nos da el peso del CO₂ formado. Estos pesos nos permitirán luego calcular los pesos de C y de H.

ANALISIS DE UNA SUBSTANCIA NITROGENADA

Puede hacerse por 2 métodos:

- 1) dosificando el N volumétricamente al estado libre (método Dumas, aplicable a cualquier compuesto orgánico nitrogenado);
- dosificando el N al estado de NH₃ (métodos Kjeldahl y Will-Warrentrapp). Describiremos el primer método.

Fundamento del método. La combustión de una substancia orgánica nitrogenada produce: CO₂, H₂O y óxidos de N (especialmente NO y NO₂); una espiral de Cu calentada al rojo reduce estos óxidos dando CuO y N libre.

Equipo de análisis. Comporta:

- 1) un tubo generador de CO_2 : lleno de carbonato ácido de Na o de Carbonato de Mg (fig. 13); el calor descompone el carbonato con producción de CO_2 ;
- 2) un tubo de combustión, que se llena en la forma indicada en la figura 13;
- 3) un nitrómetro, o tubo graduado que contiene una solución concentrada de HOK y un poco de mercurio en la parte inferior (lo suficiente para tapar el orificio del tubo que comunica con el de combustión).

Marcha del análisis. Se calienta en primer término el generador de CO₂; éste expulsa el aire contenido en el tubo de combustión. Luego se calienta el tubo de combustión como queda dicho anteriormente, desprendiéndose CO₂, H₂O y Nitrógeno. El CO₂ es absorbido por la solución de HOK; el H₂O se condensa y el N sube en el nitrómetro de Schiff.

Terminada la combustión, se vuelve a calentar el generador de CO₂; el CO₂ arrastra hacia el nitrómetro el N que ha quedado en el tubo de combustión.

Para medir el volumen del N, bajo la presión atmosférica, se eleva la esfera del nitrómetro hasta que el nivel de HOK sea el mismo en el tubo y en la esfera. Basta entonces leer el volumen. En cuanto al peso de ese N, se calcula con la fórmula siguiente:

cula con la fórmula siguiente:
$$\dot{p} = V \frac{(H-f)}{760} \cdot \frac{0,001252}{1 + 0,00367 t}$$
al:

en la cual:

V = volumen leído en cc.;

H = presión atmosférica en m/m. de mercurio;

t = temperatura;

f = tensión de vapor de la solución de HOK a la temperatura t (se consultan las Tablas);

0,001252 = peso de 1 cc. de N a 0° y 760 m/m. de presión;

0,00367 = coeficiente de dilatación de los gases.

ANALISIS CUANTITATIVO SIMPLIFICADO

El método de Dennstedt consiste en oxidar una substancia orgánica mediante el O puro en presencia del platino que actúa como catalizador. El dispositivo de Dennstedt, que permite hacer un análisis en ½ de hora (en vez de 2-3 horas), consta de un tubo de cuarzo de unos 30 ctms. con una campana, también de

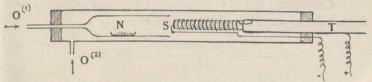


Fig. 14. - Dispositivo de Dennstedt.

cuarzo, en la que se coloca la navecilla N (fig. 14). Una varilla de cuarzo, unida a un tubo hueco de níquel, T, lleva una espiral de platino S. El O llega por 2 tubuladuras y los tubos de absorción se conectan con el tubo de níquel.

Una corriente eléctrica pone incandescente la espiral de platino y se calienta el tubo de cuarzo con un buen mechero de Busen colocado debajo de la navecilla; una corriente de O oxida la substancia analizada; el CO₂ y el H₂O se recogen en los tubos de absorción.

RESULTADO DEL ANALISIS CUANTITATIVO

Los datos del análisis cuantitativo nos permiten:

- 1º determinar la composición centesimal;
- 2º establecer la fórmula mínima.

Tomaremos, como ejemplo ilustrativo, el análisis de una substancia no-nitrogenada.

Sea: Cantidad de substancia: 200 mgrs. Por combustión ha dado:

H₂O: 120 mgrs.

- I. Composición centesimal. Se deben calcular las cantidades respectivas de C, H, O contenidas:
 - 1) en los 200 mgrs. de substancia analizada;
 - 2) en 100 mgrs. de la misma.
 - a) Cantidad de C, H, O contenidos en los 200 mgrs. El peso molecular del CO_2 es: $12 + (16 \times 2) = 44$. El peso molecular del H_2O es: $(1 \times 2) + 16 = 18$.

CARBONO: En 44 mgrs. de CO₂, hay 12 de Carbono; luego en 293, 4 mgrs. habrá:

$$C = \frac{12 \times 293,4}{44} = 80$$
 mgrs.

HIDRÓGENO: En 18 mgrs. de agua hay 2 de hidrógeno; en los 120 mgrs. obtenidos habrá:

$$H = \frac{2 \times 120}{18} = 13,33$$
 mgrs.

OXÍGENO: Se calcula por diferencia. La cantidad de C y de H es de:

$$80 + 13,33 = 93,33$$
 mgrs.

Luego la cantidad de O será igual a:

$$200 - 93,33 = 106,67$$
 mgrs.

b) Cantidad de C, H, O contenidos en 100 mgrs.

Con una simple regla de tres se puede calcular la cantidad respectiva de cada elemento:

Carbono:
$$C = \frac{80 \times 100}{200} = 40 \%$$

HIDRÓGENO:
$$H = \frac{13,33 \times 100}{200} = 6,6 \%$$

Oxígeno:
$$O = \frac{106,67 \times 100}{200} = 53,4 \%$$

- II. Fórmula mínima. Para establecer la fórmula mínima se busca en primer lugar el
- a) Cociente atómico, dividiendo la cantidad centesimal de cada elemento por el peso atómico del elemento:

$$C = \frac{40}{12} = 3.3 H = \frac{6.6}{1} = 6.6 O = \frac{53.4}{16} = 3.3$$

Luego se obtiene la:

b) Relación atómica, dividiendo los cocientes atómicos por el menor de ellos:

C:
$$\frac{3,3}{3,3} = 1$$
 H: $\frac{6,6}{3,3} = 2$ O: $\frac{3,3}{3,3} = 1$

Tenemos así la fórmula mínima:

C₁H₂O₁

Esa fórmula nos indica solamente la proporción en que se unen los átomos de C, H, O para formar la molécula de la substancia dada; ignoramos todavía la cantidad o sea el número de átomos de C, H, O que integran la molécula de dicha substancia; no conocemos todavía la fórmula molecular; ésta podría ser:

 CH_2O $C_2H_4O_2$ $C_3H_6O_3$ $C_6H_{12}O_6...$

Para determinar la fórmula molecular necesitamos otro dato: el peso molecular de la substancia. En el capítulo siguiente vamos a ver cómo se halla el peso molecular y cómo, conocidos el peso molecular y la fórmula mínima, es posible establecer la fórmula molecular o fórmula empírica.

CAPÍTULO IV

FORMULAS EMPIRICAS

El peso específico de un cuerpo es la relación existente entre el peso de dicho cuerpo y el peso de un volumen igual de agua a 4° C.

El peso molecular de una substancia pura (simple o compuesta) es también una relación entre dos pesos y puede definirse:

Peso molecular de un cuerpo es la relación entre el peso de una molécula de dicho cuerpo y el peso de un átomo de hidrógeno. Es igual a la suma de los pesos de los átomos que integran la molécula.

Así el peso molecular del:

Ac. acético: $C_2H_4O_2 = 24 + 4 + 32 = 60$

Oxígeno: $O_2 = 16 \times 2 = 32$

Acetileno: $C_2H_2 = (12 \times 2) + (2 \times 1) = 26$

La molécula-gramo o peso gramo-molecular, es el peso molecular expresado en gramos. Se llama también "peso molar" o simplemente "mol".

La molécula-gramo de Oxígeno = 32 grs. ,, ,, Acetileno = 26 grs.

El volumen molecular es el volumen ocupado por la mol-gramo al estado gaseoso, en las condiciones normales de

temperatura y presión. Dicho volumen, igual para todos los gases en idénticas condiciones, es de:

22,415 litros.

Se obtiene dividiendo el peso molecular-gramo por la densidad gaseosa o densidad de vapor.

LEY DE AVOGADRO-AMPERE. — Establece que:

"Volúmenes iguales de gases, medidos a la misma temperatura y presión, contienen el mismo número de moléculas".

Esa ley fundamental de la Química nos permite deducir la siguiente relación numérica entre el peso molecular y la densidad gaseosa:

$$M = 28.88 D$$

En efecto, tomemos un volumen de un gas y un volumen igual de H; según la ley de Avogadro, esos 2 volscontienen el mismo número de moléculas n. Representando por P el peso del gas, por P' el peso del H, por M el peso de una molécula del gas, por M' el peso de una molécula del H, tenemos:

$$P = n.M(1)$$
 $P' = n.M'(2)$

Dividiendo (1) por (2) y suprimiendo el factor común n, nos queda:

$$\frac{P}{P'} = \frac{h \cdot M}{h \cdot M'} = \frac{M}{M'} \quad (3)$$

Por otra parte, los pesos de 2 gases son entre sí como sus densidades: D y D'.

$$\frac{P}{P'} = \frac{D}{D'} \quad (4)$$

$$\frac{D}{D'} = \frac{M}{M'} \quad (5)$$

Luego:

La relación de los pesos moleculares: M y M' es igual a la relación de las densidades: D y D'.

El peso molecular M' del H es = 2; la densidad D' del H con respecto al aire = 0,06926. La igualdad (5) se escribe entonces:

$$\frac{D}{0,06926} = \frac{M}{2}$$
; luego $M = \frac{2}{0,06926}$ D

El cociente:
$$\frac{2}{0,06926} = 28,88$$
. Por lo tanto

$$M = 28,88 D$$

El peso molecular de una substancia es igual al producto de su densidad gaseosa (referida al aire) por el número 28,88.

La ley de Avogadro nos proporciona así un medio cómodo para determinar el peso molecular de las substancias.

METODOS PARA DETERMINAR EL PESO MO-LECULAR. — Los 3 principales y más usados son:

- 1º El método de la densidad gaseosa;
- 2º El método crioscópico:
- 3º El método ebulloscópico.

I. Método de la densidad gaseosa. — Fundamento. No es más de una aplicación de la ley de Avogadro, y de la relación que acabamos de establecer: M = 28,88 D.

Así como la densidad de un sólido puede definirse: "El cociente del peso del sólido por el peso del agua desalojada", de la misma manera la densidad de vapor será:

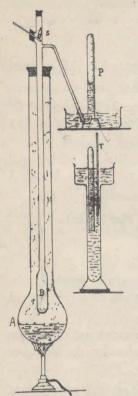


Fig. 15. - Dispositivo de V. Meyer.

"El cociente del peso p del vapor por el peso p' del aire desalojado, siempre que el vapor y el aire se tome en idénticas condiciones

$$D = \frac{p}{p'}$$

Para determinar la densidad de vapor, los procedimientos generalmente empleados son tres: 1) el de Dumas; 2) el de Hoffmann; 3) el de Meyer. Describiremos brevemente este último.

El dispositivo experimental de V. Meyer comprende:

- a) un tubo de gran calibre A, ensanchado en su parte inferior, en la cual se coloca un líquido 1 cuyo punto de ebullición sea en unos 30°50° superior al de la substancia (fig. 15);
- b) un tubo B, provisto de un depósito cilíndrico de 100-150 cc. de capacidad y de un tubo de desprendimiento lateral:
- c) una cuba de agua y una probeta graduada P, destinada a recoger el aire desalojado;
- d) una ampollita s, que contiene un peso determinado (1 decigr. aproximadamente) de substancia.

Se procede del siguiente modo:

Se calienta el líquido del tubo A hasta la ebullición; el aire del tubo B se dilata, burbujea en el agua de la

^{1.} Pueden emplearse: agua (ebull. 1000), xileno (ebull. 1400), anilina (ebull. 183°), nitrobenceno (ebull. 220°), difenilamina (ebull. 300°), SO4H2 (ebull. 3380), pentasulfuro de P (ebull. 5200).

cuba y se escapa. Cuando cesa el burbujeo, se coloca la probeta graduada P sobre el extremo del tubo de desprendimiento. En ese momento, se deja caer la ampollita en el tubo B, sobre un poco de amianto, que amortigua el choque. La substancia se vaporiza inmediatamente, destapando la ampollita; el vapor desaloja, empuja hacia la probeta P un volumen de aire igual al suyo. Basta calcular el peso p' del aire contenido en la probeta. Para ello, se lleva la probeta a una cuba profunda llena de agua, hundiéndola hasta igualar los niveles dentro y fuera de la probeta. Se tendrá entonces que:

$$p' = V \frac{H - f}{760} \cdot \frac{0,001293}{1 + 0,00367 t}$$

donde:

V = volumen leído en cc.;

H = presión atmosférica en mm. de mercurio;

f = tensión de vapor del agua a to;

t = temperatura dada por el termómetro T;

0,00367 = coeficiente de dilatación de los gases; 0,001293 = peso de 1 cc. de aire.

La densidad D será igual al cociente de: p ÷ p'.

El peso molecular buscado será: M = 28,88 D.

El método de la densidad gaseosa no es aplicable a todas las substancias orgánicas, muchas de las cuales se descomponen por el calor y no pueden ser vaporizadas. Para determinar su masa molecular el químico francés Raoult (1830-1901) ha ideado 2 nuevos procedimientos: el crioscópico y el ebulloscópico.

II. Método crioscópico. — Fundamento. Se basa en el hecho de que una substancia disuelta desciende el punto de solidificación del disolvente, tanto más cuanto mayor es la cantidad de substancia disuelta. Raoult ha demostrado que:

"El descenso d del punto de congelación de una solución diluída es:

directamente proporcional a la cantidad C de substancia disuelta;

inversamente proporcional al peso P del disolvente; inversamente proporcional al peso molecular M del disuelto".

 $d = K - \frac{C}{P.M}$

K es una constante propia de cada disolvente. Su valor es:

1850 5.000 3.850 7.060 agua benceno ác. acético nitrobenceno

En la fórmula anterior podemos despejar M:

$$M = K \frac{C}{P \cdot d}$$

La determinación del descenso de temperatura d se hace empleando termómetros muy sensibles; el más usado es el termómetro de Beckmann de cero variable; la escala abarca sólo unos 5-6°, divididos en centésimos de grado.

III. Método ebulloscópico. — Fundamento. La presencia de una substancia disuelta eleva el punto de ebullición del disolvente. Partiendo de ese principio, y después de minuciosas investigaciones, Raoult ha establecido que:

"La elevación e del punto de ebullición (bajo presión constante), de una solución diluída es:

Directamente proporcional a la cantidad C del disuelto; inversamente proporcional al peso P del disolvente; inversamente proporcional al peso molecular M del

inversamente proporcional al peso molecular \mathbf{M} del disuelto".

 $e = K - \frac{C}{P.M}$

La constante K tiene los siguientes valores:

520 2.600 2.900 1.680 agua benceno ác. acético acetona

Como en el método anterior, el termómetro de uso corriente es el Beckmann. El peso molecular será dado por la fórmula:

 $M = K \frac{C}{P.e}$

Debemos advertir que los métodos crioscópico y ebulloscópico no son aplicables a los electrólitos: ácidos, bases, sales, disueltos en agua.

FORMULA MOLECULAR. — Una vez determinados:

la fórmula mínima, por análisis cuantitativo;

el peso molecular por uno de los métodos descriptos, se puede establecer la fórmula molecular o empírica. Para ello:

- se divide el peso molecular de la substancia por la suma de los pesos de los átomos de la fórmula mínima; luego
 - 2) se multiplica la fórmula mínima por el cociente.

Apliquemos esta regla a la substancia analizada en el capítulo anterior. La fórmula mínima era: CH₂O. La suma de los pesos de los átomos de dicha fórmula es:

$$12 + 2 + 16 = 30$$

Supongamos que el peso molecular de la substancia es igual a 60. Tendremos:

$$60 \div 30 = 2$$

(CH₂O) \times 2 = C₂H₄O₂

La fórmula molecular es, pues:

C.H.O.

EJERCICIOS DE APLICACION. — I. La fórmula mínima de una substancia es CH₂; su densidad gaseosa ha sido hallada igual a 1,98. ¿Cuál es la fórmula molecular?

El peso molecular M es igual a:

$$M = 28,88 \times 1,98 = 57,16$$

El peso de los átomos de la fórmula mínima es:

$$12 + 2 = 14$$

Luego tenemos:

$$\frac{57,16}{14} = 4,08$$

La fórmula molecular será: 1

$$(CH_2) \times 4 = C_4H_8$$
 (Buteno)

II. Un hidrocarburo gaseoso contiene 75 % de C y 25 % de H. Su densidad es de 0,55. Establecer la fórmula molecular.

El cociente atómico del C y del H es:

$$C = \frac{75}{12} = 6,25$$
 $H = \frac{25}{1} = 25$

La relación atómica será:

$$C = \frac{6,25}{6,25} = 1$$
 $H = \frac{25}{6,25} = 4$

La fórmula mínima es: CH_4 y su peso = 12+2=16. El peso molecular es: $M=28,88\times0,55=16$. Por lo tanto la fórmula molecular es también CH_4 (metano).

Los métodos descriptos dan valores aproximados; pero son éstos muy suficientes ya que el peso molecular no puede ser sino un múltiplo entero del peso de la fórmula mínima. Multiplicamos, pues, aquí por 4, no por 4,08.

III. Una substancia tiene como fórmula mínima: CH₂O. Disolviendo 9 grs. de esa substancia en 60 grs. de agua y enfriando la solución, se observa un descenso del punto de congelación del agua de 1°51. ¿Cuál es el peso molecular y la fórmula molecular?

La fórmula de la crioscopía, siendo K = 1850,

nos da:

$$M = 1850 \frac{9}{60 \times 1,51} = 183,7$$

Dividiendo por el peso de la fórmula mínima tenemos: $183.7 \div 30 = 6.12$

La fórmula molecular será por consiguiente:

$$(CH_2O) \times 6 = C_6H_{12}O_6$$
 (glucosa).

IV. Conociendo la fórmula mínima de una substancia (C₈H₈O), y que la solución de 5 grs. de aquélla en 50 grs. de agua ha elevado la temperatura de ebullición en 0°45, determinar la fórmula molecular.

Para el agua K = 520. Tenemos:

$$M = 520 \frac{5}{50 \times 0.45} = 115,55$$

Peso de la fórmula mínima: 36 + 3 + 16 = 55. Luego: $115,55 \div 55 = 2,10$.

La fórmula molecular es:

$$(C_3H_3O) \times 2 = C_6H_6O_2$$
 (fenodiol).

OTROS EJERCICIOS: 1. Un ácido orgánico tiene la composición centesimal siguiente: C=32 %; H=4 %; O=64 %. Al disolver 4,5 grs. de dicho ácido en 100 grs. de agua destilada, el descenso del punto de congelación es de 0,555°. Determinar la fórmula molecular.

- 2. El análisis elemental de un ácido orgánico da, por 100 mgrs. analizados, 146,66 mgrs. de CO₂ y 59,94 mgrs. de H₂O. Su densidad de vapor es de 2,077. ¿Cuál es la fórmula molecular?
- 3. Disolviendo 0,452 grs. de una substancia orgánica en 100 grs. de ácido acético, el punto de congelación del ácido ha

sufrido un descenso de 0,163°. El análisis elemental de aquella substancia dió la siguiente composición centesimal: C = 79,24; H=5,66; O=15,09. ¿Cuál es el peso molecular y cuál la fórmu-la molecular?

4. Al analizar 745,3 mgrs. de una substancia orgánica se han obtenido: 1753,4 mgrs. de CO₂ y 912,6 mgrs. de H₂O. Por otra parte, en el aparato de V. Meyer, 1,28 gr. de dicha substancia desplazan 528,5 cm.³ de aire a la temperatura de 100° y bajo una presión atmosférica de 750 m/m. ¿Cuál es la fórmula molecular?

FORMULAS DE ESTRUCTURA. — De lo dicho anteriormente deducimos que:

la fórmula mínima indica tan solo la proporción en que se unen los átomos en una molécula;

la fórmula molecular expresa la cantidad, el número de átomos de cada elemento que constituyen la molécula.

Pero la fórmula molecular es insuficiente para representar un compuesto orgánico, debido a la

ISOMERÍA por la cual una misma fórmula molecular es común a varios compuestos distintos (véase cap. VI) y eso a causa de la distinta disposición de los átomos en las moléculas isómeras. Es, por lo tanto, necesario desarrollar la fórmula molecular, para indicar esas diversas agrupaciones atómicas. Las fórmulas moleculares así desarrolladas reciben el nombre de fórmulas de estructura o de fórmulas racionales.

Ejemplo: A la fórmula molecular:

C3H6O2

corresponden los 3 compuestos:

fórmulas de estructura.

CAPÍTULO V

FUNCIONES — NOMENCLATURA — SERIES

Función química es el conjunto de propiedades que caracterizan a un determinado grupo de cuerpos.

En la Química Inorgánica hemos estudiado varias funciones: función metaloide, función metal, función óxido, función ácido, función base, función anhídrido, etc., señalando los caracteres propios de cada una de ellas.

El concepto de "función química" adquiere suma importancia en Química Orgánica, la cual, más que un estudio de cuerpos, es un estudio de funciones: función hidrocarburo, función alcohol, función aldehido, función ácido, función cetona, función amina, etc.

Ahora bien, la función propia de una serie de cuerpos puede y debe representarse, en la fórmula de dichos cuerpos, mediante un

Grupo funcional, o agrupación de átomos unidos entre sí de un modo determinado.

Ese grupo funcional, del cual derivan las propiedades características de la función, figurará en la fórmula estructural de cada uno de los cuerpos de la serie. Así, por ejemplo:

la función "alcohol primario" tiene el grupo funcional: — CH2OH. Este se hallará en la fórmula de cualquier alcohol primario;

la función "cetona" es representada por el grupo:

— CO —; la fórmula de constitución de una cetona cualquiera deberá tener ese grupo.

NOMENCLATURA. — Nomenclatura vulgar. Los nombres comunes de muchos compuestos orgánicos recuerdan:

ya su procedencia natural, como los de lactosa (azúcar contenido en la leche), de ácido acético (contenido en el vinagre: en latín "acetum"), de ácido butírico (que se halla en la manteca: en latín "butyrum"), etc.;

ya alguna propiedad física u organoléptica, v. gr.: glicerina, glucosa, glicol (del griego "glucos" = dulce); ácido pícrico (del griego "picros" = amargo).

Pero esos nombres no nos proporcionan ningún informe acerca de la estructura o de la composición de los cuerpos. Por otra parte, el número de substancias orgánicas es tal (pasa de 300.000) que resulta imposible dar un nombre especial a cada una de ellas.

Nomenclatura sistemática. — Para salvar estos inconvenientes, un Congreso de Química fué reunido en Ginebra, en 1892, bajo la presidencia del químico francés Friedel; se elaboró una nomenclatura racional de los compuestos acíclicos, esbozándose apenas la de los compuestos cíclicos.

Una Comisión de Reforma de la Nomenclatura, instituída para terminar la benemérita labor del Congreso de Ginebra, se reunió sucesivamente en Varsovia (1927), en La Haya (1928) y en Lieja (1930).

Las reglas dictadas por el Congreso ginebrino y por la Comisión constituyen la llamada nomenclatura sistemática o nomenclatura oficial o Nomenclatura de Lieja.

Antes de emprender el estudio de las distintas funciones, es indispensable conocer sus grupos funcionales y su nomenclatura, así como también sus mutuas relaciones. Tal será el objeto de las páginas que siguen.

No es necesario conocer la nomenclatura de todas las funciones, antes de comenzar el estudio de las mismas; pero juzgamos utilísimo conocer bien a fondo desde ya la nomenclatura de los hidrocarburos, alcoholes, aldehidos, cetonas, ácidos, ésteres y éteres.

FUNCION "HIDROCARBURO SATURADO"

GRUPO FUNCIONAL:

Los hidrocarburos saturados, son compuestos de C y de H en los cuales:

los átomos de C están unidos entre sí por una ligadura simple;

las valencias disponibles de los átomos de C están saturadas por átomos de H.

Se dividen en:

- 1º Hidrocarburos saturados normales o de cadena recta;
- 2º Hidrocarburos saturados arborescentes o de cadena ramificada.

I. HIDROCARBURO SATURADOS NORMALES

El primer término de la serie es el gas metano, o formeno, o gas de los pantanos. Tiene 1 átomo de C, cuyas 4 valencias se saturan con otros tantos átomos de H.

Si quitamos 1 átomo de H al metano, nos queda un radical monovalente: —CH₃, el cual, uniéndose con otro radical idéntico: —CH₃, formará el segundo hidrocarburo, que es el *etano*:

Al reemplazar un H del etano por un radical —CH₈, tendremos el tercer término, o sea el propano:

La substitución de un H terminal del propano por el radical —CH₃ nos da el cuarto hidrocarburo o butano.

En la misma forma, con el reemplazamiento de un H terminal por un —CH₃ se obtienen los demás términos:

que también se pueden escribir:

Considerando las fórmulas anteriores, vemos que los átomos de C se unen entre sí formando cadenas rectas, cuyos eslabones terminales llevan 3 H y los eslabones intermedios tienen sólo 2 H. Los Carbonos terminales (—CH₃), unidos con otro C por una sola valencia, se llaman Carbonos primarios; los demás (—CH₂—) unidos con 2 átomos de C por sendas valencias, son Carbonos secundarios.

Nomenclatura. — Los nombres de los hidrocarburos saturados constan:

1º de una partícula que indica el número de átomos de Carbono:

$$met = 1$$
 $prop = 3$ $pent = 5$ $ept = 7$ $et = 2$ $but = 4$ $ex = 6$ $oct = 8....$

2° de la desinencia ano.
Así, por ejemplo:

Radicales alquílicos. Quitando un átomo de H de las fórmulas de los hidrocarburos saturados, se obtienen residuos monovalentes, llamados radicales alcohólicos o también radicales alquílicos o alcoílos. Se designan con el nombre del hidrocarburo correspondiente, cambiando la terminación ano en ilo. Ejemplos:

Los radicales alquílicos no existen libres;¹ pero en las reacciones, se comportan como si fueran elementos, pasando de una combinación a otra sin sufrir alteración alguna ².

Dichos radicales, al soldarse con los Carbonos de los hidrocarburos normales o de cadena recta, constituyen los

II. HIDROCARBUROS SATURADOS ARBORESCENTES

Son hidrocarburos que resultan del enlace de uno o varios radicales alquílicos con los Carbonos no terminales de una cadena recta.

Todo hidrocarburo arborescente, o de cadena ramificada, consta, pues:

- 1º de una cadena principal, recta, que es siempre, de suyo, la más larga;
 - 2º de cadenas laterales o soldaduras. Ejemplo:

Algunos (metilo, etilo) han sido aislados, pero su vida es muy efímera: 1/1000º de segundo aproximadamente.

^{2.} Los radicales alquílicos se representan por: R, R', R". La denominación de "radicales alcohólicos" proviene de que dichos radicales derivan de los alcoholes, a los que se ha quitado un oxhidrilo:

Nomenclatura. — Las reglas establecidas por el Congreso de Ginebra son las siguientes:

Se toma la cadena más larga que se pueda formar y se numeran sus átomos de C del siguiente modo:

- a) si hay una cadena lateral, el C nº 1 será el C terminal más próximo a dicha cadena;
- b) si hay dos o más cadenas laterales diferentes, la numeración empieza por el extremo más cercano de la soldadura más sencilla.

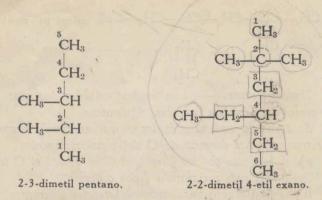
Para nombrar un hidrocarburo arborescente:

- a) se nombran primero las cadenas laterales, anteponiendo los números de los C con los cuales se enlazan;
- b) cuando hay varias cadenas distintas, se empieza por la más sencilla;
- c) si hay dos o más cadenas iguales, se nombran una sola vez con los prefijos: di, tri, etc.
- d) en último término se lee la cadena principal.

Algunos ejemplos van a facilitar la comprensión de estas reglas:

2-metil pentano.

2-metil 4-etil exano.



Examinando la estructura de la última fórmula notamos que tiene:

5 Carbones primarios: son los terminales: -CH3;

3 Carbonos secundarios: los nºs. 3 y 5 de la cadena principal, y una de la soldadura "etilo": —CH₂—

1 Carbono terciario: el nº 4, unido por 3 valencias con 3 átomos de Carbono: —CH—

1 Carbono cuaternario: el nº 2, enlazado con 4 átomos de C.

FUNCION "HIDROCARBURO ETILENICO"

GRUPO FUNCIONAL:

Los hidrocarburos no saturados etilénicos ¹ tienen a lo menos 2 átomos de C unidos por un enlace doble llamado "enlace etilénico".

La doble ligadura puede repetirse en la misma molécula.

^{1.} Así llamados del nombre del primer término de la serie: etileno, eteno.

Ejemplos:

Los hidrocarburos etilénicos se dividen en normales y arborescentes.

Nomenclatura. — Los hidrocarburos etilénicos se nombran como los saturados, cambiando solamente la terminación ano por eno.

A partir del buteno, es menester numerar los Carbonos para señalar la posición de la ligadura doble. Para marcar la posición de la ligadura doble, se pospone al nombre del hidrocarburo el nº del primer C que lleva el enlace doble. He aquí algunos ejemplos ilustrativos:

FUNCION "HIDROCARBURO ACETILENICO"

GRUPO FUNCIONAL:

Los hidrocarburos no saturados acetilénicos ¹ tienen por lo menos 2 átomos de C unidos por una ligadura triple.

La triple ligadura puede repetirse en una misma molécula.

^{1.)} Por ser el acetileno el primero de la serie.

Nomenclatura. — Las reglas para nombrar los hidrocarburos acetilénicos son las mismas que las que acabamos de dar para los etilénicos. Sólo se reemplaza la terminación eno por ino.

DERIVADOS HALOGENADOS

de los hidrocarburos acíclicos

Los halógenos: F, Cl, Br, I son monovalentes como el H. Podemos, pues, en un hidrocarburo cualquiera, reemplazar uno o varios átomos de H por otros tantos átomos de un halógeno, obteniendo así los derivados halogenados.

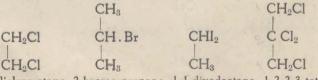
Nomenclatura. — Es muy sencilla.

1° Se indican los números de los C que llevan átomos de halógeno; cuando un mismo C tiene 2, 3 átomos de halógeno, su número de orden se repite otras tantas veces;

2° A continuación se nombra el halógeno, precedido de un prefijo: di, tri, etc., que expresa la cantidad de átomos de aquél;

3º Finalmente se nombra el hidrocarburo.

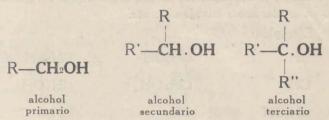
Ejemplos:



1-2-dicloro-etano 2-brome-propano 1-1-diyodoetano 1-2-2-3-tetra cloro-propano

FUNCION "ALCOHOL"

GRUPOS FUNCIONALES:



Los alcoholes son compuestos que resultan de substituir uno o varios H por otros tantos hidroxilos (—OH) en los hidrocarburos saturados o no saturados.

Alcoholes primarios, secundarios, terciarios. — Un alcohol es primario, si el H substituído por un —OH pertenece a un C primario:

secundario, cuando el H substituído pertenece a un C secundario:

terciario, si se reemplaza el H de un C terciario:

Monoles, dioles, trioles, etc. — La función alcohol puede repetirse en la misma molécula, resultando monoles, o alcoholes monovalentes; dioles, o alcoholes bivalentes; trioles, o alcoholes trivalentes, etc.

Ejemplos:

Nomenclatura. — Para nombrar los alcoholes:

- 1° Se agrega la desinencia ol al nombre del hidrocarburo;
- 2º A partir del alcohol de 3 átomos de C, deben numerarse los Carbonos.
- 3º Los números de los C que llevan la función "alcohol" se indican después de nombrar el alcohol.
- 4° Si la función "alcohol" se repite, se coloca una de las partículas: di, tri..., entre el nombre del hidrocarburo y la terminación ol.

Ejemplos:

FUNCION "ALDEHIDO"

GRUPO FUNCIONAL: R-CHO

Los aldehidos son cuerpos que provienen de la eliminación de 2 átomos de H del grupo: —CH₂OH de los alcoholes primarios.

Resultan, pues, de la deshidrogenación de los alcoholes primarios; de ahí su nombre de aldehido:

Al cohol DE s HI drogena DO

Uno de los 2 átomos de H es arrebatado al hidroxilo; el otro viene del: —CH₂

-CH_OH
$$\longrightarrow$$
 -C $\stackrel{\text{H}}{\longrightarrow}$ -C $\stackrel{\text{H}}{\longrightarrow}$ + H_2

El grupo funcional: R-C $\stackrel{\text{H}}{\longrightarrow}$ indica que el H y

el O están unidos directa y separadamente al átomo de C.

La función aldehido es por consiguiente una función primaria, que podrá repetirse, teóricamente, tantas veces en una molécula, como Carbonos primarios contenga.

Nomenclatura. — Los aldehidos se nombran reemplazando la terminación ol de los alcoholes por la desinencia al.

FUNCION "CETONA"

GRUPO FUNCIONAL: R-CO-R'

Las cetonas son compuestos que resultan de la eliminación de los 2 H del grupo: —CH.OH de los alcoholes secundarios.

Son, pues, alcoholes secundarios deshidrogenados:

$$\begin{array}{ccc} R & & & R \\ | & & & \\ CH.OH & \longrightarrow & CO + H_2 \\ | & & & R' \end{array}$$

La función cetona puede repetirse en una molécula tantas veces como C secundarios tenga la molécula.

Nomenclatura. — 1º Las cetonas se nombran cambiando la terminación ol del alcohol en ona;

2º A partir de C₅ se debe indicar el número del C que lleva la función "cetona":

3º Cuando la función se repite, se anteponen prefijos: di, tri, etc., marcando los números de los C cetónicos.

Ejemplos:

Las cetonas se designan también con los nombres de los 2 radicales unidos al — CO — seguidos de la palabra "cetona".

FUNCION "ACIDO"

Los ácidos orgánicos son compuestos que resultan de la oxidación completa de un alcohol primario: dicha oxidación, o deshidrogenación indirecta, consiste en substituir los H₂ del grupo: — CH₂OH por un átomo de O.

Pueden definirse también los ácidos diciendo que son productos de oxidación de los aldehidos:

$$R-C \downarrow_{O}^{H} + O \longrightarrow R-C \downarrow_{O}^{OH} \longrightarrow R-CO.OH$$

El grupo funcional ácido:

recibe el nombre de carboxilo. Siendo una función primaria, la función ácido podrá repetirse en una molécula tantas veces como C primarios tenga. Según el número de carboxilos, un ácido será monoácido o monocarboxílico, biácido o dicarboxílico, etc.

Nomenclatura. — La nomenclatura oficial designa los ácidos orgánicos cambiando la terminación ol de los alcoholes por la desinencia oico, suprimiendo la palabra "ácido".

Ejemplos:

$$\begin{array}{c|cccc} & & CH_3 \\ & & CO \cdot OH & CH_2 \\ & & CH_2 & CH_2 \\ & & CH_2 & CH_2 \\ & & CH_2 & CH_2 \\ & & & CO \cdot OH & CO \cdot OH \\ etanoico & butanodioico & pentanoico \\ \end{array}$$

Radical halogénico.

Llámase "radical halogénico" a la molécula ácida privada de su H activo.

Radical ácido.

Llámase "radical ácido" o "acilo" a la molécula del ácido privada de su hidroxilo. Los radicales ácidos se nombran reemplazando la terminación oico por oilo.

SALES. Sustituyendo el H activo de los ácidos por metales, se obtienen sales. Estas se designan reemplazando la desinencia oico del ácido por oato.

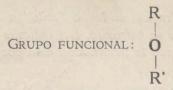
CH₃

CH₃

Ejemplos:

CH₃

FUNCION "ETER"



Los éteres (o éteres-óxidos) son compuestos formados por 2 radicales alquílicos monovalentes unidos por un átomo de O:

Resultan de la eliminación de 1 molécula de agua entre 2 moléculas de un alcohol:

Nomenclatura. — Los éteres se designan con los nombres de los hidrocarburos separados por la palabra oxi. Cuando los 2 radicales alcohólicos son distintos, el más sencillo se nombra el primero. La desinencia ano del primer hidrocarburo puede suprimirse (Nom. de Lieja).

Ejemplos:

La nomenclatura antigua los denominaba óxidos: Oxido de etilo; óxido de metil-etilo, etc.

FUNCION "ANHIDRIDO"

Los anhidridos son compuestos que resultan de la unión de 2 radicales ácidos mediante un átomo de O.

Resultan de la eliminación de 1 molécula de agua entre 2 moléculas de ácido.

$$\begin{array}{c} R \longrightarrow CO.OH \\ R' \longrightarrow CO.OH \\ \stackrel{\text{ácidos}}{\longrightarrow} H_2O + \\ \end{array} \begin{array}{c} R \longrightarrow CO \\ R' \longrightarrow CO \\ \text{anhidrido} \end{array}$$

Nomenclatura. — Se designan anteponiendo la palabra anhidrido al nombre del ácido de origen.

Si los 2 radicales ácidos son distintos, el más sencillo, se nombra el primero sin la terminación oico.

Ejemplos:

FUNCION "ESTER"

Los ésteres (o éteres-sales) son cuerpos que resultan de substituir el H activo de los ácidos (orgánicos o inorgánicos) por radicales alquílicos.

Se obtienen por la acción de un ácido sobre un alcohol, con eliminación de agua.

Nomenclatura. — Los ésteres se nombran cambiando la terminación del ácido:

y enunciando a continuación el nombre del radical alcohólico. Ejemplos:

Los ésteres formados por los hidrácidos: ClH, BrH, IH, reciben el nombre de ésteres simples o ésteres haloideos, llamándose ésteres compuestos los que derivan de oxácidos.

Los ésteres simples pueden considerarse también co-

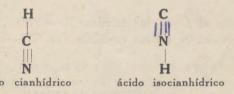
mo derivados halogenados de los hidrocarburos (véase página 123). De ahí pueden designarse o como derivados halogenados o como ésteres haloideos. Ejemplos:

CH₃I yoduro de metilo o monoyodometano CH₃—CH₂Cl cloruro de etilo o monocloroetano

FUNCIONES "NITRILO" Y "CARBILAMINA"

GRUPOS FUNCIONALES: $\begin{cases} R-CN \text{ (nitrilos)} \\ CN-R \text{ (carbilaminas)} \end{cases}$

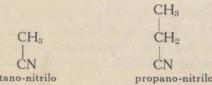
Los nitrilos y las carbilaminas, o isonitrilos, son funciones derivadas del ácido cianhídrico bajo sus 2 formas: con el H unido al C o con el H unido al N.



NITRILOS.—Los nitrilos son compuestos que resultan de substituir el H del ácido cianhídrico (HCN) por un radical alquílico monovalente.

Nomenclatura. — Para designar los nitrilos se agrega la palabra nitrilo al nombre del hidrocarburo.

Ejemplos:



CARBILAMINAS. — Los isonitrilos o carbilaminas (nombre dado por su descubridor: A. Gauthier), provienen de la substitución del H del ácido isocianhídrico (CNH) por un radical alcohólico monovalente.

Nomenclatura. — Las carbilaminas se designan con el nombre del radical alcohólico seguido de la palabra "carbilamina". Ejemplos:

Nótese que: en los nitrilos se cuentan todos los C, incluso el del —CN; en las carbilaminas, se cuentan sólo los C del radical.

Recuérdese que el radical alquílico se une directamente:

con el C en los nitrilos: R—CN con el N en las carbilaminas: CN—R

FUNCION "AMINA"

GRUPOS FUNCIONALES:

$$NH_2-R$$
 NH_R^R $N\in_R^R$

Las aminas son compuestos derivados del NH3 cuyos átomos de H han sido substituídos por **uno** (aminas primarias), por **dos** (aminas secundarias), por **tres** (aminas terciarias) radicales alcohólicos monovalentes.

Nomenclatura. — Para designar las aminas se enuncian los nombres de los radicales alquílicos (empezando por los más sencillos), seguidos de la palabra "amina".

Ejemplos:

FUNCION "AMIDA"

GRUPOS FUNCIONALES:

$$R-CO-NH$$
 $R-CO>NH$
 $R-CO>NH$
 $R-CO>N$
 $R'-CO>N$

Las amidas son derivados del NH₃ cuyos átomos de H se hallan substituídos por **uno** (amidas primarias), por **dos** (amidas secundarias), por **tres** (amidas terciarias) radicales ácidos monovalentes.

Nomenclatura. — Se designan las amidas con los nombres sincopados de los hidrocarburos, seguidos de la palabra "amida".

Ejemplos:

FUNCIONES MIXTAS

Ya hemos visto cómo una misma función puede repetirse en una misma molécula, resultando compuestos de "funciones múltiples".

Ejemplos: Etanodioico. Propanotriol. Propanodial, etc.

Debemos agregar ahora que varias funciones pueden encontrarse simultáneamente en una molécula; las substancias resultantes son compuestos de "funciones mixtas". Las principales son:

> aldehido-alcoholes; amino-ácidos;

ácido-alcoholes; alcohol-cetonas.

Dada la necesidad de marcar las plazas de cada función, cabe preguntar: En el caso de funciones mixtas, ¿de qué extremo comienza la numeración de una cadena carbonada? Contestaremos dando las siguientes reglas generales:

1º Si hay soldadura lateral, el C nº 1 será el más próximo de la cadena lateral; si hay varias, se considera la más sencilla;

2º Cuando no hay soldadura, el C nº 1 es el más próximo a una triple o doble ligadura;

3º Si no hay soldadura, ni múltiple enlace, el C nº 1 será el más próximo a la función más importante, la cual, en la nomenclatura oral, debe siempre nombrarse la última.

Las principales funciones por orden de importancia son:

Cuando una función figura en una cadena lateral, se agrega su desinencia al nombre de la cadena lateral, precedido del número del C de soldadura.

Ejemplos:

FUNCIONES "PRIMARIAS", "SECUNDARIAS", "TERCIARIAS"

De todo lo que acabamos de decir acerca de las funciones se desprende que hay:

1º funciones cuyo grupo funcional contiene un C primario; son funciones primarias. Tales son las funciones:

2º funciones cuyo grupo funcional contiene un C secundario; son funciones secundarias:

3º funciones cuyo grupo funcional contiene un C terciario; son funciones terciarias. Ejemplo:

SERIES

Al comparar entre sí las distintas funciones y los cuerpos pertenecientes a cada una de ellas, se observa que los compuestos orgánicos pueden clasificarse en series; éstas pueden ser homólogas, heterólogas, isólogas.

Serie homóloga. — Es toda serie de cuerpos cuyos términos tienen la misma función química y difieren entre sí por un —CH₂— o un múltiplo de —CH₂—.

En una serie homóloga, los términos:

- a) tienen propiedades químicas comunes;
- tienen propiedades físicas que varían de un modo gradual.

Los hidrocarburos saturados, los hidrocarburos etilénicos, los alcoholes, los ácidos, los aldehidos, etc., forman series homólogas. Tomemos, por ejemplo, los hidrocarburos saturados y los alcoholes.

HIDROCARB. SATURADOS	ALCOHOLES							
CH ₄ metano + CH ₂	H-CH ₂ OH metanol							
CH ₃ -CH ₃ Etano + CH ₂	CH ₃ -CH ₂ OH etanol							
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ propano + CH ₂	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ OH propanol + CH ₂							
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₃ butano + CH ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ OH butanol + CH ₂							
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ OH pentanol							

La analogía de propiedades químicas y la variación uniforme de las propiedades físicas ¹ de los términos de una serie homóloga facilitan grandemente el estudio de la Química Orgánica. En efecto, basta que, en cada serie homóloga, se conozcan las propiedades de uno de los términos, que se elige como substancia-tipo; salvo conta-

I. Que describiremos al tratar de cada función.

das excepciones, estas propiedades se encuentran, con sólo diferencias de intensidad o de grado, en todos los miembros de la serie.

Serie heteróloga. — Es una serie de compuestos de distinta función química, que derivan de un mismo término de una serie homóloga. Ejemplo:

200	SERIES HETEROLOGAS												
	HIDROCARBUROS	ALCOHOLES	ACIDOS	ALDEHIDOS									
	CH ₄	H—CH ₂ OH	H—CO.OH metanoico	H—CHO metanal									
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃									
CAS-	CH ₃ etano	CH ₂ OH etanol	CO.OH etanoico	CHO etanal									
OTO	CH_3	CH ₃	CH ₃	CH ₃									
HOM	CH_2	CH ₂	CH ₂	CH ₂									
SERIES HOMOLOGAS	CH ₃ propano	CH ₂ OH propanol	CO.OH propanoico	CHO propanal									
-SE	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃									
	CH_2	CH ₂	CH ₂	CH ₂									
-	CH_2	CH ₂	CH ₂	CH ₂									
	CH ₃ butano	CH ₂ OH butanol-1	CO.OH butanoico	CHO butanal									

Serie isóloga. — Es aquella, cuyos términos difieren entre sí en uno o varios H_2 .

Ejemplos:

SERIES: ACICLICA, CICLICA, HETEROCICLICA

ACICLICA. — Si consideramos ahora las fórmulas de los compuestos que acabamos de clasificar en funciones y series, con su respectiva nomenclatura, notamos que constan de cadenas de C abiertas, con 2 o más extremos libres. Todos ellos forman la llamada serie acíclica o serie alifática 1 o serie grasa.

CICLICA. — En el capítulo XXIII y siguientes encontraremos substancias en cuyas fórmulas los átomos de Carbono, solos o juntamente con átomos de otros elementos, forman cadenas cerradas, llamadas núcleos, sobre los cuales pueden soldarse cadenas abiertas.

Todos los compuestos en cuya fórmula estructural figura a lo menos un núcleo, se llaman compuestos cíclicos y forman la serie cíclica. ²

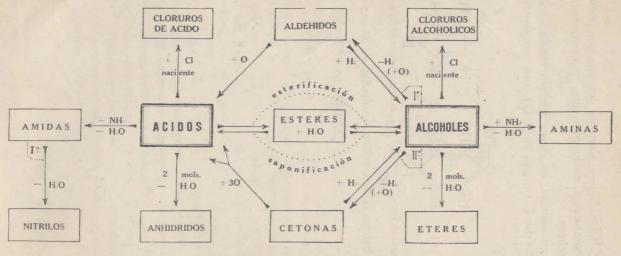
^{1.} Del griego aleifé = grasa; así denominada porque entre los compuestos acíclicos se halla el grupo muy importante de los cuerpos grasos naturales.

^{2.} De ciclos = circulo.

HETEROCICLICA. — Cuando los núcleos están formados por átomos de C exclusivamente, los compuestos se llaman iso-cíclicos.

Aquellos, en cambio, en cuyos núcleos figura algún elemento distinto del C (v. gr.: N, S, O), son compuestos heterocíclicos.

Las series heterocíclicas serán estudiadas en el capítulo XXIX.



Cuadro general de las funciones.

Recomendamos al alumno, al empezar el estudio de cada función, se refiera al presente cuadro para comprender el origen de la función estudiada y sus relaciones con las demás funciones. Ese estudio comparativo y sintético le será muy provechoso.

CAPÍTULO VI

ISOMERIA — TAUTOMERIA — POLIMERIA

Concepto de Isomería. — Existen muchísimas substancias orgánicas que, teniendo igual número de átomos de los mismos elementos y, por consiguiente, la misma fórmula y el mismo peso molecular, presentan sin embargo propiedades distintas. Dichas substancias se llaman isómeras (del griego: isos = igual; meros = parte).

Ejemplos:

Son 4 cuerpos dotados de propiedades distintas a pesar de tener la misma fórmula molecular: C₃H₆O₂. Luego:

Isomería encierra:

- 1) identidad de fórmula y peso molecular;
- 2) diferencia de propiedades.

Los isómeros que tienen propiedades físicas y químicas distintas son llamados isómeros químicos.

Los que tienen solamente propiedades físicas diferentes son isómeros físicos.

Interpretación atomística de la isomería. — La isomería es una noción de origen experimental, comprobada por el análisis y el examen de las propiedades de los cuerpos.

Pero nuestra curiosidad quiere saber: ¿Cuál puede ser la causa de la isomería? ¿Cómo se la debe interpretar?

La diferencia de propiedades que ofrecen las substancias isómeras no debe buscarse en el número y naturaleza de los átomos constituyentes, sino en la distribución, en la agrupación diferente de los mismos átomos en las moléculas isómeras; éstas son, por así decirlo, edificios moleculares distintos construídos con los mismos materiales, diversamente colocados y distribuídos.

Representación de la isomería. — La fórmula molecular, común a todos los isómeros, no nos revela nada acerca de la estructura íntima de las moléculas, ni de la disposición de los átomos. En consecuencia, para representar, evidenciar la configuración atómica de los isómeros, es necesario recurrir a las fórmulas de constitución o fórmulas estructurales desarrolladas, que nos muestran la posición probable que han tomado los átomos al constituir una molécula. De esa manera, los isómeros, que responden a una misma fórmula molecular, tendrán fórmulas de estructura diferentes.

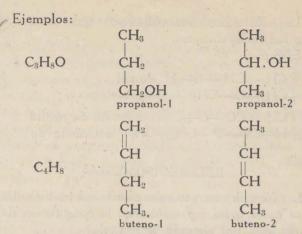
Isomería plana y estereoisomería. — Para representar la distinta estructura de la mayoría de los isómeros bastan fórmulas de constitución desarrolladas en un plano (fórmulas con 2 dimensiones). Pero otros isómeros requieren fórmulas desarrolladas en el espacio (fórmulas con 3 dimensiones). De ahí dos clases de isomería:

- 1) isomería plana;
- 2) isomería espacial o estereoisomería.

ISOMERIA PLANA

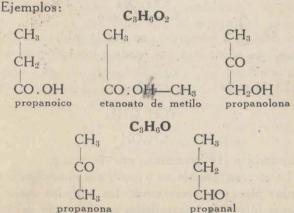
Se divide en: 1) isomería de posición; 2) isomería de compensación; 3) metamería.

1) Isomería de posición. — Es la que se observa en los compuestos que tienen la misma función, pero en distinta posición.



Al estudiar los derivados de substitución de los compuestos cíclicos (cap. XXIII), comprenderemos cuán grande es la importancia de la isomería de posición.

2) Isomería de compensación. — Es la de los compuestos isómeros que tienen distintas funciones.



3) Metamería es una modalidad de la isomería de compensación. Se presenta cuando un átomo de un elemento polivalente (N.O.S...) está unido con grupos distintos.

Las substancias metámeras puede tener la misma función o funciones distintas.

Ejemplos:

ESTEREOISOMERIA

Las fórmulas estructurales planas son insuficientes, en muchos casos, para representarnos la constitución de los isómeros. Así, por ejemplo, la fórmula:

corresponde a 2 isómeros: uno que se sublima a 230° y es insoluble en agua; otro que funde a los 130° y se disuelve en agua.

La fórmula:

corresponde a 16 isómeros, por lo menos

La estereoisomería va a suplir esa insuficiencia de las fórmulas planas, representando los edificios moleculares mediante fórmulas desarrolladas en el espacio, o fórmulas estereoquímicas (del griego: stereos = sólido).

La estereoisomería se divide en:

- 1) estereoisomería geométrica o aloisomería;
- 2) estereoisomería óptica o enantiomórfica.

ESTEREOISOMERIA GEOMETRICA

Es aquella isomería que proviene de la distinta posición, en el espacio, de grupos unidos a 2 átomos de C distintos.

Los isómeros geométricos tienen:

la misma cadena carbonada;

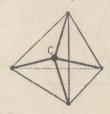
los mismos grupos injertados en los mismos átomos de C, pero diversamente colocados en el espacio.

Antes de proponer ejemplos, debemos hablar algo de una teoría que constituye la base de toda la estereoquímica; es la

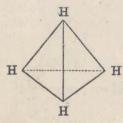
Teoría del tetraedro, que puede compendiarse en los siguientes principios:

- 1) las 4 valencias del átomo de Carbono son iguales;
- 2) esas 4 valencias no actúan en un mismo plano, sino que están dirigidas en el espacio formando entre sí ángulos iguales;
- 3) esas valencias y sus direcciones pueden representarse por 4 segmentos iguales determinados por los 4 vértices de un tetraedro regular y el centro del mismo, donde estaría condensado el átomo de Carbono.

La aplicación de esta teoría a la representación de los hidrocarburos no ofrece dificultad. Un tetraedro con los 4 vértices saturados por 4 átomos de H será la fórmula estereoquímica del metano. Dos tetraedros unidos

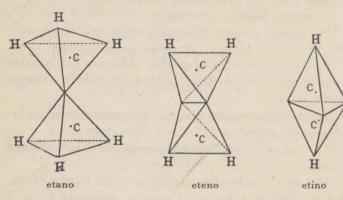


átomo de C



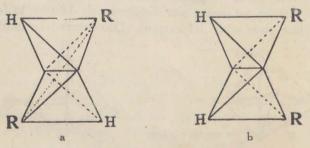
metan

por un vértice son 2 Carbonos unidos por una ligadura simple y representan el etano. Dos tetraedros que tienen una arista común (o sea 2 vértices) son 2 átomos de C unidos por un enlace doble y representan el etileno. El acetileno tendrá como fórmula estérica dos tetraedros unidos por una cara, o sea 3 vértices.

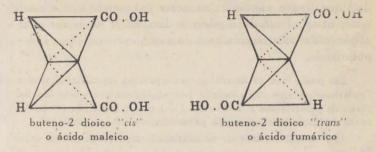


Isómetros geométricos. — Los compuestos cuyos átomos de C se enlazan por una ligadura simple (tetraedros unidos por l vértice) o por una triple ligadura (tetraedros unidos por una cara) no presentan casos de isomería geométrica. En cambio los encontramos en los hidrocarburos etilénicos y sus derivados.

Consideremos la fórmula estérica del eteno. Si substituímos, en cada tetraedro, un H por un residuo monovalente R, tendremos 2 esquemas insuperponibles y por lo tanto diferentes:



Los compuestos del tipo (a), que tienen los residuos R diagonalmente opuestos, reciben el nombre de "derivados trans"; los del tipo (b), en los cuales los residuos están del mismo lado del espacio, se llaman "derivados cis". Ejemplo: Sea el buteno-2 dioico: CO.OH—CH=CH—CO.OH



Proyectando estas fórmulas estéricas en un plano perpendicular a la arista común, tendremos las llamadas (fórmulas de proyección":

El octodequeno-9-oico se presenta también bajo dos formas aloisómeras: el octodequeno-9-oico-trans, o ácido oléico, cuyo éster glicérico, la oleína, es líquido (cap. XXI); el octodequeno-9-oico-cis, o ácido elaídico, forma con la glicerina un éster sólido, la elaidina:

Los compuestos cíclicos y algunos compuestos nitrogenados representan también casos de isomería geométrica.

ESTEREOISOMERIA OPTICA O ENANTIOMORFICA

Es debida a la acción de ciertos compuestos sobre el plano de polarización de la luz: unos lo desvían a la derecha (dextrógiros), otros hacia la izquierda (levógiros).

Los isómeros ópticos tienen las mismas propiedades físicas y químicas y sólo se diferencian por su actividad óptica. Actividad óptica o poder rotatorio. — Es la propiedad que tienen ciertas substancias (al estado cristalizado unas, otras al estado líquido o disueltas), de hacer girar el plano de polarización cuando son atravesadas por la luz polarizada.

Ese poder que se determina con aparatos especiales llamados "polarímetros", es representado por el ángulo α de rotación del plano de polarización a la derecha (+) o a la izquierda (—). Pero la desviación del plano de polarización varía:

- con el espesor de la substancia atravesada por el rayo de luz;
 - 2) con la concentración de la solución;
- 3) con la luz empleada; se toma una luz monocromática, generalmente la luz amarilla del sodio (raya D del espectro). En consecuencia, lo que caracteriza y mide la actividad óptica de una substancia no es propiamente el ángulo α de rotación, sino el "poder rotatorio específico" con respecto a la raya D del sodio: α α su valor es dado por la fórmula de Biot:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha V}{IP}$$

a = áng. de rotación (en grados) del plano de polarización;

l = espesor de la solución atravesada por la luz (en decímetros);

V = volumen (en cent. cúbicos) de la solución empleada;

P = peso (en gramos) de substancia contenida en los V cent. cúbicos de solución.

El poder rotatorio depende además de la temperatura y del disolvente.

Enantiomorfos. — Para las substancias ópticamente activas, Pasteur estableció la siguiente regla:

Si un cuerpo desvía el plano de polarización de la luz, existe siempre un isómero de este cuerpo, cuyas propiedades generales son idénticas a las suyas; sólo se diferencia por el poder rotatorio, el cual es igual en valor absoluto, pero de signo contrario.

Si, por ejemplo, un cuerpo tiene un poder rotatorio específico $[\alpha]_D = +52^{\circ}5$, habrá otro de poder rotatorio $[\alpha]_D = -52^{\circ}5$. Dichos isómeros dotados de poder ro-

tatorio igual pero de signo contrario se denominan enantiomorfos (del griego enantios = contrario; morfos = forma), o antípodas, o inversos ópticos. El sentido de su actividad óptica se indica con las letras: d = dextrógiro; l = levógiro. Ejemplos:

d-glucosa l-glucosa ácido d-tartárico.

Racémicos. — Además de los isómeros ópticos que hacen girar el plano de polarización, existen isómeros inactivos sobre la luz; se llaman racémicos.

Se dividen en:

- 1) racémicos inactivos por compensación, desdoblables;
- 2) racémicos inactivos por naturaleza, no desdoblables.
- I) RACÉMICOS INACTIVOS POR COMPENSACIÓN. Son mezcla equimoleculares de 2 enantiomorfos: d + 1; los poderes rotatorios iguales y contrarios se anulan:

$$+ [\alpha]_D - [\alpha]_D = 0$$

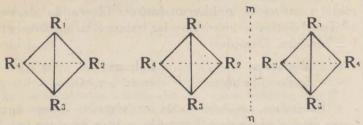
Llámanse "racémicos desdoblables" porque los inversos ópticos que los forman pueden ser separados, aislados por diversos métodos.

II) RACÉMICOS INACTIVOS POR NATURALEZA. — Son aquellos cuya molécula posee varios Carbonos asimétricos y tiene plano de simetría. Para comprender esta definición y todo lo referente a isomería óptica, vamos a exponer sucintamente la

Teoría del Carbono asimétrico. En 1860, Pasteur, buscando la causa de la actividad óptica, emitió la hipótesis de que era debida a la disimetría molecular, o sea a la disposición disimétrica de los átomos en la molécula. Esa hipótesis y la teoría del C asimétrico elaborada por Le Bel y Van t'Hoff (1873) son las bases de toda la isomería óptica.

Un Carbono asimétrico es un átomo de C cuyas 4 valencias se hallan saturadas por 4 átomos o 4 radicales monovalentes distintos. Un tal Carbono es disimétrico, ya que no tiene ningún plano de simetría que lo divida en

2 partes iguales. De esa disimetría fluye la disimetría de la molécula y el poder rotatorio.



Sólo dos esquemas distintos e insuperponibles ¹ pueden representar en el espacio un C asimétrico; por superposición podemos hacer coincidir R₁ con R₁, R₃ con R₃; pero R₂ coincidirá con R₄ y R₄ con R₂.

Esos dos esquemas son la imagen uno de otro, en un espejo (representado por el trazo mn; no es posible superponerlos, como no es posible superponer nuestras dos manos. La colocación de los residuos R en un tetraedro es inversa de la colocación de los mismos en el otro tetraedro; hay pues 2 configuraciones disimétricas, inversas, o sea 2 compuestos ópticamente activos, 2 enantiomorfos:

con poder rotatorio *igual* (en valor absoluto, puesto que los grupos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , son los mismos en ambos tetraedros);

con poder rotatorio de signo contrario (ya que las disposiciones de los grupos son inversas).

Isómeros ópticos. — El número de isómeros ópticamente activos depende:

1) del número de C asimétricos.

1)	a	el numero d	ie C	9	ISI	m	e	LI.	CC	25.										
														i	só	m	netro	os a	ctiv	os
Con																	pos	sible	8	
1	C	asimétrico	hay														2	=	21	
2	C	asimétricos	hay			4	*					*					4	=	23	
3	C	asimétricos	hay										,				8	=	.23	
4	C	asimétricos	hay														16	=	21	
n	C	asimétricos	hay																2^n	

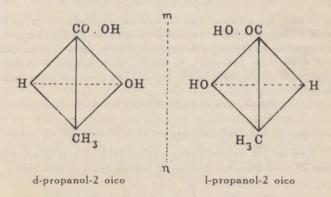
^{1.} Nótese que se trata de superposición por traslación, no de superposición por rotación alrededor de un eje (como por ej.: el mn).

2) de la existencia de un plano de simetría, en algunos de los esquemas posibles.

1 Cuando ninguna de las fórmulas de los isómeros tiene plano de simetría, el número de isómeros activos es igual al indicado en el párrafo anterior. Si alguna de ella presenta un plano de simetría, el número de isómeros activos disminuye y se forma, en cambio, un racémico inactivo por naturaleza.

Isómeros con 1 Carbono asimétrico. — Bastará un ejemplo. Sea el propanol-2 oico o ácido láctico:

Tiene un C asimétrico: el nº 2, puesto que sus valencias están saturadas por 4 residuos diferentes: (H), (—CH₃), (—OH, (—CO.OH). Luego debe existir bajo 2 formas ópticamente activas o enantiomórficas: d-propanol-2 oico y l-propanol-2 oico; las fórmulas estéricas son las siguientes:



La mezcla equimolecular de esos dos isómeros: d y l forma un racémico inactivo desdoblable.

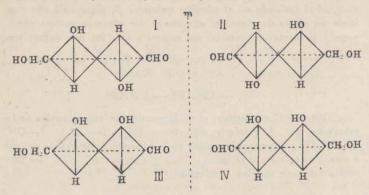
Isómeros con 2 Carbonos asimétricos.

Ejemplo: Butanotriolal: CH2OH—CH.OH—CHO.

Tiene 2 C asimétricos: el 2º y el 3º. El 3º está saturado por: (—CH₂OH), (—H), (—OH), (—CH.OH—CHO). El 2º está saturado por: (—CHO), (—H), (—OH). (—CH.OH—CH₂OH).

^{1.} Evidentemente sólo puede haber plano de simetría en los compuesto que tienen 2 o más Carbonos asimétricos.

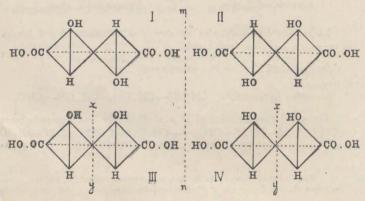
Habrá, pues, $2^2=4$ isómeros ópticamente activos, o sea 2 pares de enantiomorfos, siempre que no haya algún plano de simetría. He aquí los esquemas respectivos:



Como los residuos que forman los extremos de la cadena: (—CH²OH) (—CHO) son distintos, ninguna de las fórmulas estéricas dadas tendrá plano de simetría. Por lo tanto el butanotriolal tiene 4 isómeros ópticos: I, II, III, IV; tiene además 2 racémicos inactivos desdoblables: (I-II) y (III-IV); no tiene racémico inactivo por naturaleza.

Otro ejemplo: Sea el butanodioldioico o ácido tartárico:

Con los 2 C asimétricos que posee (el nº 2 y el nº 3), podría tener $2^2=4$ isómeros activos: 2 dextrógiros y 2 levógiros.



Pero la identidad de los grupos extremos: —CO.OH hace que los esquemas Ill y IV tienen plano de simetría, señalado por el trazo x y; el poder rotatorio del C asimétrico nº 2 es anulado por el poder rotatorio opuesto del C nº 3. Por lo tanto el isómero representado por el esquema III (o el IV) es ópticamente inactivo, por falta de disimetría en la molécula; es un racémico inactivo por naturaleza, no desdoblable.

Luego el butanodioldioico tiene: 2 enantiomorfos: el ácido d-tartárico; el ácido l-tartárico (esquemas I y II); I racémico desdoblable, mezcla equimolecular de I y II; I racémico inactivo por naturaleza (esquema III o IV).

Generalizando, diremos que un compuesto cuya molécula contiene n Carbonos asimétricos tendrá:

- a) 2^n isómeros ópticamente activos, o sea 2^{n-1} pares de enantiomorfos, si la molécula no tiene plano de simetría;
- b) 2^{n-1} racémicos desdoblables inactivos, vale decir 1 racémico por cada par de enantiomorfos;
- c) I racémico inactivo por naturaleza, no desdoblable, si la molécula tiene plano de simetría; en este caso, el número de isómeros activos será inferior a 2^n .

Al terminar la exposición de estas nociones de isomería, debemos insistir en que las fórmulas de constitución ya sean planas o estéricas, no son más que representaciones convencionales de los isómeros; dadas, por ejemplo, las fórmulas de dos enantiomorfos, no sabemos cuál de las dos fórmulas corresponde al dextrógiro, cuál al levógiro. A pesar de todo, las fórmulas estructurales son necesarias: los isómeros, que difieren por sus propiedades, deben tener también fórmulas de estructura diferentes.

TAUTOMERIA

La tautomería es un caso especial de isomería, observada en algunos compuestos que:

se comportan como si tuvieran 2 fórmulas de estructura diferentes;

reaccionan de un modo distinto según los reactivos; pueden pasar fácilmente de una forma a otra.

Ejemplos: Sea el ácido cianhídrico: HCN.

Con el HOK y el NO₃Ag da respectivamente cianuro de K y cianuro de Ag, de análoga constitución. Pero al hacer reaccionar el yoduro de metilo: CH₃I con esos dos cianuros, se obtienen 2 compuestos de propiedades muy distintas: etanonitrilo: CH₃—CN y metilcarbilamina: CN—CH₃. Lo que nos induce a atribuir al ácido cianhídrico y a sus derivados 2 fórmulas distintas:



Sea el ácido ciánico: NCOH.

Algunos de sus derivados provienen de un ácido de fórmula: N=C—OH (ácido ciánico), en el cual el H se halla unido al O; otros derivan del ácido: O=C=N—H (ácido isociánico), que tiene el H unido al N. 1

Formas tautómeras. Desmotropía. — Los compuestos tautómeros se encuentran bajo 2 formas, mezcladas en un estado de equilibrio variable con la temperatura, el disolvente, etc.

$A \rightleftharpoons B$

Generalmente, una sola de las 2 formas es estable y puede ser aislada: es la "seudómera"; la otra es inestable; sólo se conoce en sus derivados y cuando se la quiere aislar, se transforma en la forma estable; la forma inestable se llama la "seudoforma" 2. El paso de una forma a la otra recibe el nombre de desmotropía; se consigue mediante reactivos especiales.

Haciendo actuar sobre la mezcla de las 2 formas tautómeras un reactivo que ataca la forma A sólo, al combinarse éste con la forma A, se rompe el equilibrio; en consecuencia la forma B se transforma en la A. Recíprocamente, un reactivo que destruye la forma B transforma la A en la B. En otros términos, todo pasa como si hubiera una sola forma.

^{2.} Empleando disolventes apropiados y bajas temperaturas se ha conseguido aislar algunas seudoformas.

Ejemplo:

El ácido cianhídrico tratado con HOK y con NO3Ag

De todo lo expuesto se deduce que la tautomería viene a ser una isomería de posición, por la diferente colocación no ya de una función, sino de un átomo (generalmente H) dotado de gran movilidad.

POLIMERIA

Llámanse polímeros aquellos compuestos que tienen la misma fórmula mínima, pero cuyas fórmulas moleculares son múltiplos simples de aquélla.

Ejemplos:

Fórm.
$$\begin{array}{ll} \text{C}_2\text{H}_2 \text{ acetileno} = (\text{CH}) \times 2 \\ \text{C}_6\text{H}_6 \text{ (benceno)} = (\text{CH}) \times 6 \\ \end{array}$$
 Fórm.
$$\begin{array}{ll} \text{CH}_2\text{O} \text{ (metanal)} = (\text{CH}_2\text{O}) \times 1 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \text{ (etanoico)} = (\text{CH}_2\text{O}) \times 2 \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 \text{ (propanoloico)} = (\text{CH}_2\text{O}) \times 3 \\ \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (glucosa)} = (\text{CH}_2\text{O}) \times 6 \\ \end{array}$$

CAPÍTULO VII

REACCIONES GENERALES

Antes de emprender el estudio de las funciones y de sus reacciones particulares, juzgamos oportuno describir algunas reacciones *generales*, con el objeto de evitar repeticiones fastidiosas. Trataremos, pues, brevemente de:

1) Hidrogenación; 2) Oxidación; 3) Deshidratación; 4) Hidrólisis.

HIDROGENACION

Tiene por objeto introducir H en una molécula o quitarle O, que se une con el H para formar H_2O .

Puede hacerse: a) por el H naciente; b) por el H molecular en presencia de catalizadores.

- I) Por el Hidrógeno naciente (o al estado atómico). La substancia que se quiere hidrogenar se coloca en el seno de una mezcla generadora de H:
- a) en medio ácido. Si la substancia no es atacada por los ácidos, se produce H naciente mediante la acción de un ácido: ClH, SO_4H_2 , etanoico, sobre un metal: Zn, Fe, Sn, etc.

Los ácidos inestables (SH_2, IH) proporcionan fácilmente H al descomponerse.

b) en medio alcalino. — Cuando el compuesto sometido a la hidrogenación no reacciona con las bases fuertes, se obtiene H naciente con la amalgama de Na; ésta, en presencia de agua, da:

c) en medio neutro. — Ciertas substancias orgánicas son atacadas por los ácidos y por las bases. Para hidrogenarlas se utiliza la descomposición del agua por un metal cuyo hidróxido es insoluble: Al, Zn, Mg:

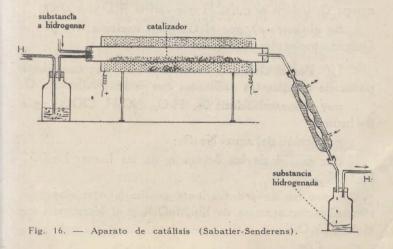
La amalgama de Al descompone enérgicamente el agua:

$$Al + 3 H_2O \longrightarrow (HO)_3Al + 3 H$$

El polvo de Zn o de Mg en presencia de CINH4 y el polvo de (Zn-Cu), que se prepara echando polvo de Zn en una solución muy diluída de SO₄Cu, descomponen también el agua proporcionando H naciente.

II) Por el Hidrógeno molecular con catalizadores.

— El método de hidrogenación catalítica, descubierto por los químicos Sabatier y Senderens (1897), se ha revelado uno de los más fecundos de la Química Orgánica. Los catalizadores empleados son metales finamente divididos



y obtenidos por reducción de sus óxidos en una corriente de H a la temperatura de 300°-400°; los más usados son el Ni, el Co, el Fe, el Cu.

Después de colocar el catalizador en un tubo (fig. 16), calentando a temperaturas variables (150°-300°), se hace pasar una mezcla de H puro y de substancia vaporizada. El nuevo producto se condensa en un recipiente adecuado, mientras el H no combinado se desprende.

Las reacciones de hidrogenación son más rápidas y más completas con el método Ipatiew que utiliza el H bajo fuertes presiones (100-150 atms.) y óxidos metálicos como catalizadores; éstos no obran sino después de ser reducidos por el H.

Con otros catalizadores: negro de Pt, Pt coloidal, paladio coloidal, etc. Willstätter y Paal han conseguido hacer la hidrogenación más fácil aún, a temperaturas y presiones normales o poco elevadas.

OXIDACION

Es la reacción inversa de la anterior; por oxidación, se agrega O, o bien se quita H que forma H_2O con el O.

Se obtiene: a) por el Oxígeno naciente; b) por el Oxígeno molecular con catalizadores.

I) Por el Oxígeno naciente. — Este se consigue a partir de compuestos oxidantes que ceden fácilmente O:

por su inestabilidad: O₃, H₂O₂, NO₃H, ClO₃K, agua de bromo;

por acción del agua: Na2O2;

por acción de los ácidos o de las bases: MnO₄K, Cr₂O₇K₂.

Entre los de uso corriente en los laboratorios cabe citar el permanganato de K: MnO₄K y el bicromato potásico: Cr₂O₇K₂.

El MnO₄K proporciona: en medio ácido, 5 átomos de O por cada 2 moléculas de permanganato:

en medio alcalino, sólo desprende 3 átomos de O por cada 2 moléculas:

$$2 \text{ MnO}_4\text{K} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ HOK} + 2 \text{ MnO}_2 + 3 \text{ O}$$

La mezcla crómica: (Cr₂O₇K₂ + SO₄H₂), muy empleada, produce 3 átomos de O naciente por molécula de bicromato:

La oxidación será débil o fuerte según la concentración de las soluciones de MnO₄K y de Cr₂O₇K₂ y según la temperatura a la cual se opere.

II) Por oxidación catalítica, o sea por el O molecular en presencia de catalizadores. — Son catalizadores de oxidación: el Pt, la Ag muy divididos, el CuO a la temperatura del rojo sombra, el óxido de vanadio, las salas manganosas, etc. El dispositivo experimental es análogo al de la hidrogenación (fig. 16).

DESHIDRATACION

Muchos compuestos orgánicos: éteres, anhidridos, aminas, amidas, etc., se obtienen por eliminación de agua. Por otra parte, ciertas reacciones, v. g.: la formación de ésteres por acción de ácidos sobre alcoholes, producen agua, la cual debe ser eliminada porque su presencia entorpece, limita dichas reacciones.

La deshidratación, o eliminación de agua, se logra:

- a) con deshidratantes;
- b) por medio de catalizadores.
- Por substancias deshidratantes. Las principales son: el Cloruro de Zn anhidro, el anhidrido fosfórico (P₂O₅), el SO₄H₂ concentrado, el anhidrido acético.
- II) Por deshidratación catalítica. Los catalizadores de uso más corriente son: la alúmina, la arcilla calcinada, el SO₄Ca anhidro, la sílice amorfa, la torina (óxido de torio: ThO₂), el óxido de titanio, el óxido azul de wolframio, etc.

HIDROLISIS

La hidrólisis, en su sentido más general, es el desdoblamiento que sufre un compuesto al fijar los elementos del agua.

Las reacciones de hidrólisis son muy frecuentes en Química Orgánica. Basten, por el momento, 2 ejemplos:

La hidrólisis se consigue con agua sobrecalentada o con agua débilmente acidulada con ácidos minerales.

CHOH 9.

CAPÍTULO VIII

HIDROCARBUROS SATURADOS

FÓRMULA GENERAL:

GRUPO FUNCIONAL:

 $Cn H_2n + 2$

>c-c<

Sinonimia: Alcanos, hidrocarburos forménicos, hidrocarburos metánicos, parafinas.

Nomenclatura: Se lee la partícula que indica el número de carbonos seguida de la terminación ano. Ej.:

CH₄ C₂H₆ C₃H₈ C₁₆H₃₄ metano etano propano exadecano

Isómeros. — Los 3 primeros (metano, etano, propano) no tienen isómeros. A partir del butano normal, el número de isómeros crece rápidamente con el número de Carbonos:

> C: 4 5 6 8 10 12 13 Isómeros: . . . 2 3 5 18 72 355 802

Formas "iso" y "neo". Antiguamente, para distinguir los hidrocarburos saturados normales y los arborescentes se empleaban los prefijos:

Iso: cuando el hidrocarburo tenía I Carbono terciario:

Neo: cuando el hidrocarburo tenía 1 Carbono cuaternario:

La nomenclatura oficial designa los hidrocarburos saturados (normales o arborescentes), según las reglas dadas en las pp. 48-49.

Fórmula general. — Los hidrocarburos saturados forman una serie homóloga, en la cual los dictintos términos se diferencian por un CH_2 o por un múltiplo de CH_2 . Todos responden a la fórmula general:

PREPARACION DE HIDROCARBUROS SATURADOS

(Métodos generales)

M. Los hidrocarburos saturados pueden prepararse por varios métodos: 1) por desdoblamiento; 2) por condensación; 3) por hidrogenación.

I. Por desdoblamiento.

La acción, en caliente, de un hidróxido alcalino sobre una sal orgánica alcalina corta la cadena carbonada, dando un hidrocarburo que tiene un C menos que la sal.

$$CH_3$$
 + HONa + θ \longrightarrow CO_3Na_2 + CH_4 CO.ONa etanoato de sodio metano

II. Por condensación. (Método Würtz). Al calentar, en un tubo cerrado con Na o con K, dos moléculas de un derivado monohalogenado (preferentemente el monoyodado), el halógeno se combina

con el Na y los 2 radicales alquílicos quedan soldados, condensados en una molécula de hidrocarburo:

$$\begin{array}{c} \textbf{CH}_{3}\textbf{I} \\ + 2 \text{ Na} + \theta \longrightarrow 2 \text{ INa} + \\ \textbf{CH}_{3}\textbf{I} \\ \text{monoyodometano} \\ (2 \text{ mols}). \end{array}$$

De la misma manera tendremos:

$$\begin{array}{c} \mathbf{CH_3} \\ | & + \text{ CH}_3 \mathbf{I} + 2 \text{ Na} + \theta \longrightarrow 2 \text{ INa} + \mathbf{CH}_2 \\ \mathbf{CH_2 I} \\ \text{monoyodoetano} & + \\ \end{array}$$

Dos moléculas de monoyodoetano darían I mol. de butano. En otros términos, se tratan con metales alcalinos (o por el Zn) los derivados monoyodados tales que la suma de sus átomos de C sea igual al número de átomos de C del hidrocarburo deseado. Por ese método se han podido preparar todos los hidrocarburos normales hasta el tetraexacontano: $C_{64}H_{130}$.

III. Por hidrogenación.

monoyodometano

a) Hidrogenación catalítica (método Sabatier-Senderens).

Los hidrocarburos no saturados: etilénicos y acetilénicos, en presencia de catalizadores, suman H, transformándose en saturados:

b) Con hidrógeno naciente. Se obtienen hidrocarburos saturados, reduciendo con H naciente los alcoholes, los aldehidos, las cetonas, etc. Así, el yodopropano, tratado por la amalgama de Na, da propano:

$$CH_3$$
— CH_2 — CH_2 I + 2 H \rightarrow IH + CH_3 — CH_2 — CH_3

PROPIEDADES FISICAS. — Dijimos ya (pág. 70) que en toda serie homóloga se observa una variación gradual de las propiedades físicas; lo vamos a comprobar en la serie de los hidrocarburos saturados

Estado físico. — A la temperatura ordinaria (15°), los 4 primeros normales y 2 arborescentes (el metil-propano y el dimetil-propano) son gaseosos. Desde el pentano hasta el pentadecano: C₁₅H₃₂ son líquidos. Los demás son sólidos.

Ebullición. — El punto de ebullición va subiendo de unos 30°-40° al pasar de un término al siguiente:

$$C_4H_{10}$$
 hierve a 0°6 C_6H_{14} hierve a 69° C_5H_{12} , 39° C_7H_{16} , 98°5

La temperatura de ebullición de los isómeros arborescentes es inferior a la de los normales correspondientes y disminuye con el aumento de cadenas laterales:

$$CH_3$$
— CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_3 . . . hierve a 69° exano normal

Solubilidad. — Todos los hidrocarburos saturados son insolubles en el agua, solubles en el alcohol y sobre todo en el éter, en el benceno; la solubilidad disminuye con el aumento del peso molecular. Los isómeros cuya estructura es más simétrica tienen el punto de fusión más elevado y son los menos solubles.

PROPIEDADES QUIMICAS. — Los términos de toda serie homóloga tienen propiedades químicas comunes. Las de los hidrocarburos saturados son las siguientes: Combustibilidad. — Los hidrocarburos saturados son cuerpos inflamables y arden con una llama tanto más luminosa cuanto mayor es la proporción de C. Cuando la combustión es completa se forma CO₂ y H₂O; si es incompleta, se obtiene un depósito de C (negro de humo).

Acción de los oxidantes. — Los hidrocarburos saturados deben su nombre vulgar de parafinas a su gran estabilidad frente a los reactivos.

Los oxidantes: MnO₄K, mezcla crómica, no tienen acción alguna sobre ellos, en frío.

El Oxígeno libre, a temperaturas superiores a los 150° y el Ozono los transforman en ácidos.

El ácido nítrico concentrado y fumante los ataca, pero muy difícilmente.

El ácido sulfúrico fumante ataca algunos hidrocarburos, pero con mucha dificultad.

Acción de los halógenos. — La afinidad de los halógenos por el H explica la facilidad con que éstos sustraen a los hidrocarburos uno o varios átomos de H.

a) Substracción de H sin substitución. — Con los hidrocarburos gaseosos (metano, etano, propano) y en presencia de una llama, la reacción del halógeno sobre el hidrocarburo es muy viva; la mezcla: (hidrocarburo + halógeno) se inflama, dando un depósito de negro de humo:

$$CH_3$$
— CH_3 + 3 Cl_2 \longrightarrow 6 ClH + 2 Cl_2

b) Substracción de H con substitución. — Bajo la acción de la luz difusa, de los rayos ultravioletas, del calor, la reacción de los halógenos sobre los hidrocarburos es más suave; hay primero substracción de H y luego substitución de éste por otros tantos átomos de halógeno.

Como se ve, se requiere 1 molécula de halógeno para substituir 1 átomo de H; es que 1 átomo de halógeno se combina con 1 átomo de H formando una molécula de hidrácido; el 2º átomo de halógeno reemplaza al H separado.

Generalmente, la substitución se verifica preferentemente en el C menos hidrogenado, vale decir en un C terciario, luego en un C secundario y finalmente en un C primario. (Regla de Markownikow). ¹

$$CH_3$$
- CH - CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3 - CCl - CH_3 + ClH_3
 CH_3

Las substituciones por el Cloro se logran sin dificultad; el bromo es menos activo que el cloro. En cuanto al lodo, a causa de su escasa afinidad por el H, no tiene acción directa sobre los hidrocarburos forménicos; la preparación de derivados iodados se hace por métodos indirectos.

METANO

CH

Peso mol.; 16,032.

Ebullición: -164º.

Sinonimia: Formeno, gas de los pantanos.

Estado natural. — El metano se encuentra:

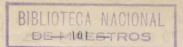
en el cieno de los pantanos, como producto de descomposición de los vegetales;

en las minas, ocluído entre las capas de carbón; mezclado con el aire forma el grisú cuya inflamación provoca terribles explosiones;

en ciertos pozos de petróleo, de los cuales se desprende en gran abundancia. Los pozos de Diciosanmartín (Rumania) producen 500.000.000 metros cúbicos anuales de metano;

en el gas de alumbrado entra en la proporción de 30 por ciento.

Esta regla, como todas las reglas generales, sufre frecuentes excepciones.



PREPARACION. - Se obtiene el metano:

I) Descomponiendo el etanoato de Na. — Se calienta al rojo oscuro una mezcla de etanoato sódico anhidro ¹ (1 parte) con cal sodada (3 partes); el metano se recoge sobre el agua (fig. 17).

$$CH_3$$
— $CO.ONa + HONa + \theta \longrightarrow CO_3Na_2 + CH_4$

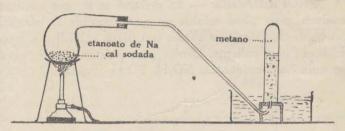


Fig. 17. - Preparación del metano.

II) Por el Carburo de aluminio (Método Moissan).

— El agua caliente descompone el Carburo de Al (que se prepara combinando el Al y el C en polvo en el arco eléctrico).

En un balón provisto de un tubo de seguridad recto (fig. 18) se coloca C₃Al₄ pulverizado; se vierte un poco de agua por el tubo de seguridad y se calienta suavemente hasta que principie el desprendimiento; se aparta entonces la llama porque la reacción sigue sola, muy viva a veces.

$$C_3Al_4 + 12 H_2O \longrightarrow 4 (HO)_3Al + 3 CH_4$$

En lugar de ${\rm H_2O}$, puede emplearse ClH comercial algo diluído, con la triple ventaja de que: el desprendimiento de ${\rm CH_4}$ se pro-

l. El acetato sódico comercial es cristalizado, con 3 mols. de agua de cristalización. Calentándolo en una cápsula, funde en su agua de cristalización (fusión acuosa) y luego vue ve a solidificarse, una vez eliminadas las tres mols. de agua. Se sigue calentando; la sal funde nuevamente (fusión ígnea); terminada la fusión, se vierte el líquido sobre una baldosa fría y limpia; el acetato anhidro se solidifica al instante.

duce en frío, pudiendo usarse el aparato de Kipp; el desprendimiento es abundante y uniforme; no hay formación de (HO)₃Al insoluble, puesto que:

PROPIEDADES. — El metano es un gas incoloro, inodoro, muy poco soluble en agua, soluble en alcohol, benceno, éter. Arde en el aire con llama amarillenta, poco luminosa pero caliente. Ofrece gran resistencia a los agentes químicos: oxidantes, NO₃H, SO₄H₂ (véase pág. 99).

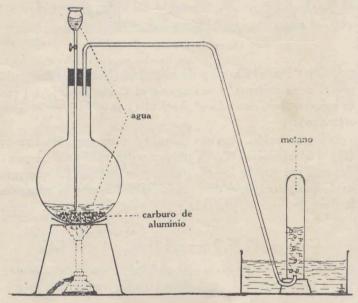


Fig. 18. — Preparación por el carburo de Al.

Con el Oxígeno o el aire, forma mezclas explosivas, que detonan al acercar una llama o por el calor (temp. de inflamación = 650° y en 10 segundos. El poder ex-

plosivo es máximo con la proporción de 1 vol. de CH₄ por 2 vols. de Oxígeno o 10 vols. de aire.

$$CH_4 + 2 O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O$$

La mezcla de CH₄ y de aire, muy frecuente en algunas minas de carbón, recibe el nombre de *grisú*; para precaverse contra las catastróficas explosiones se emplean:

lámparas de Davy (fig. 19), en las cuales la combustión de la mezcla se verifica dentro de un cilindro de tela metálica, sin propagarse al exterior;

explosivos de seguridad, que tienen una temperatura de explosión baja (1.200°) y producen gases incombustibles (N_2, O_2, CO_2) , cuya temperatura desciende rápidamente a menos de 400° y en pocos segundos. Dichos explosivos suelen contener una buena cantidad de NO_3NH_4 ;

una ventilación continua y violenta de las galerías; aparatos indicadores de la presencia y proporciones del grisú.



Fig. 19.



Fig. 20.

Con los halógenos. — El cloro descompone el CH4:

a) por combustión. — Se llena una probeta con 1/3 de CH₄ y 2/3 de Cloro; después de mezclar bien ambos gases, se acerca una llama; la mezcla se inflama y arde, produciendo ClH y una espesa nube de negro de humo (fig. 20).

b) por substitución. — Bajo la influencia de la luz difusa o de las radiaciones ultravioletas, el Cl (y el Br) da con el CH₄ los siguientes productos de substitución:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow ClH + CH_3Cl$$
 monoclorometano
 $CH_4 + 2 Cl_2 \longrightarrow 2 ClH + CH_2Cl_2$ diclorometano
 $CH_4 + 3 Cl_2 \longrightarrow 3 ClH + CH Cl_3$ triclorometano
 $CH_4 + 4 Cl_2 \longrightarrow 4 ClH + CCl_4$ tetraclorometano

El primero se conoce también con el nombre de cloruro de metilo; el tercero es el cloroformo; el cuarto, cada vez más empleado por sus propiedades disolventes y su ininflamabilidad es el tetracloruro de carbono.

CAPÍTULO IX

HIDROCARBUROS ETILENICOS

FÓRMULA GENERAL:

GRUPO FUNCIONAL:

Cn Hon

>C=C<

Sinonimia: Alquenos, hidrocarburos eténicos, olefinas.

Nomenclatura:

Los hidrocarburos etilénicos se nombran como los saturados, cambiando solamente la terminación ano por eno:

PREPARACION DE LOS HIDROCARBUROS ETILENICOS

(Métodos generales)

Los hidrocarburos eténicos se pueden obtener: 1) por deshalogenación de compuestos halogenados; 2) por deshidratación de alcoholes.

- Por deshalogenación de hidrocarburos saturados halogenados:
- a) de los dihalogenados en Carbonos vecinos. Se tratan éstos por el Na o por el Zn; los 2 átomos de halógeno son eliminados, quedando así 2 valencias disponibles que van a formar el 2º enlace entre los 2 átomos de C:

 b) de los monohalogenados (preferentemente los yodados o bromados) por acción de una solución alcohólica concentrada de hidróxido de potasio:

$$\begin{array}{c} \textbf{CH}_2\textbf{H} \\ | & + \textbf{HOK} \rightarrow \textbf{IK} + \textbf{H}_2\textbf{O} + \begin{array}{c} \textbf{CH}_2 \\ | & \textbf{CH}_2\textbf{I} \\ \text{monoyodoetano} \end{array}$$

- II. Por deshidratación de alcoholes, obteniéndose los mejores resultados con los alcoholes terciarios y secundarios, cuya deshidratación es más fácil. La deshidratación se hace:
- a) con substancias deshidratantes (véase pág. 93). El factor "temperatura" tiene gran importancia, como lo veremos al preparar el etileno.
 - b) con catalizadores (véase pág. 94)

La molécula de agua eliminada se forma a expensas del —OH del alcohol y de un H del Carbono vecino:

$$\begin{array}{c|c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \hline \textbf{CH}.\textbf{OH} & + & \xrightarrow{\text{deshidratante}} & \text{H}_2\textbf{O} + & \textbf{CH} \\ \hline \textbf{CH}_3 & & & \textbf{CH}_2 \\ \hline \textbf{CH}_3 & & & \textbf{CH}_2 \\ \hline \textbf{propanol-2} & & & \textbf{propeno} \end{array}$$

PROPIEDADES GENERALES DE LOS HIDRO-CARBUROS ETILENICOS. — Las propiedades ¹ físicas de los hidrocarburos etilénicos son análogas a las de los saturados y presentan la misma variación gradual. Los ⁵ primeros son gaseosos; del 6° al 18° son líquidos; los demás son sólidos. El punto de ebullición es un poco más elevado que el de las parafinas y va aumentando en unos 25-30° al pasar de un término al siguiente.

Los hidrocarburos etilénicos son combustibles como los saturados, pero arden con llama más luminosa.

En las series isólogas (pág. 72), hay analogía de propiedades físicas y diferencia de propiedades químicas.

Los hidrocarburos eténicos se distinguen netamente de los hidrocarburos saturados por sus propiedades químicas. Efectivamente.

- 1) son muy sensibles a la acción de los reactivos, especialmente de los oxidantes;
 - 2) con los halógenos dan productos de adición.

Acción de los oxidantes, del SO₄H₂. — La sensibilidad de los hidrocarburos etilénicos frente a los reactivos es debida a la doble ligadura, la cual, lejos de constituir una soldadura más resistente, es al contrario el punto más débil de la cadena carbonada; el ataque de los reactivos va dirigido contra el doble enlace.

a) Oxidación débil: Una solución ácida muy diluída (al 1 %) de MnO₄K o de Cr₂O₇K₂ es decolorada por los hidrocarburos etilénicos que se transforman en dialcoholes; la ligadura doble pasa a simple; hay oxidación e hidratación simultáneas:

simultaneas:

$$CH_2$$
 $+ O + H.OH \longrightarrow + CH_2OH$
 CH_2
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH

b) Oxidación fuerte: Con una solución de MnO₄K más concentrada (5 %) y caliente (t° > 20°) la cadena se rompe en la doble ligadura y se forman 2 ácidos que tiene la función "ácido" en los Carbonos unidos antes por el doble enlace:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{8} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{CH} + 40 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{propanoico} \\ \text{propanoico} \end{array}$$

c) El SO₄H₂ concentrado se combina en frío con las olefinas, formando sulfatos ácidos alcohólicos:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \\ \text{eteno} \end{array} + \text{SO}_4 \text{H}_2 \longrightarrow \text{SO}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{sulfato ácido de etilo} \end{array} \right.$$

Acción de los halógenos. — Los hidrocarburos eténicos dan productos de adición con los halógenos y con los hidrácidos halogenados:

a) Con los halógenos: adicionan 2 átomos de Cl, Br, transformándose en compuestos saturados dihalogenados:

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH}_2 & \operatorname{CH}_2\operatorname{Br} \\ || & + & \operatorname{Br}_2 \longrightarrow | \\ \operatorname{CH}_2\operatorname{Br} \\ \text{eteno} & & 1\text{-}2\text{-}dibromoetano \end{array}$$

El agua saturada de bromo, agitada con un hidrocarburo eténico, queda decolorada. (Reacción de Bayer).

b) Con los hidrácidos halogenados: ClH, BrH, IH, hay adición de hidrógeno y de halógeno; el halógeno se fija, generalmente, sobre el C menos hidrogenado. (Regla de Markownikow).

$$\begin{array}{c|c} CH_2 & CH_3 \\ \parallel & \downarrow \\ CH & + BrH \rightarrow CHBr \\ \downarrow & \downarrow \\ CH_3 & CH_3 \\ propeno & 2-bromo-propano \end{array}$$

Dichos productos de adición, especialmente el 1-2 dicloroetano (CH₂Cl—CH₂Cl), llamado *licor de los 4 Holandeses*, tienen un aspecto aceitoso; de ahí viene el nombre de *Olefinas* dado a los hidrocarburos etilénicos.

ETILENO

CH₂

Peso molecular 28,03 Ebullición —103°

Encuéntranse pequeñas cantidades de etileno, y de otros hidrocarburos de la misma serie, en los petróleos del Cáucaso, de Birmania y de California.

PREPARACION. — El etileno se obtiene deshidratando el etanol por el SO₄H₂ concentrado y caliente. La reacción se efectúa en 2 fases:

1) esterificación: Acido + alcohol da éster + agua.

$$SO_4 \left\langle \begin{matrix} H \\ + \end{matrix} \middle| \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix} \right\rangle \rightarrow SO_4 \left\langle \begin{matrix} CH_2-CH_3 \\ H \end{matrix} \middle| \begin{matrix} H_2O \end{matrix} \right\rangle$$

2) descomposición del éster: por el calor (165°).

$$SO_4 \left\langle \frac{CH_2-CH_3}{H} + \frac{\Theta}{165^{\circ}} \right\rangle SO_4H_2 + CH_2 = CH_2$$

Una mezcla de etanol (1 parte) y de ácido sulfúrico concentrado (4 partes), con un poco de arena, ¹ se calienta en un balón hasta alcanzar la temperatura de 160°-165° ². El gas que se desprende se lava en un frasco con HOK (que fija el CO₂ y el SO₂), ³ luego en otro frasco

Para evitar los sobresaltos y la formación de espuma. Algunos autores piensan que la arena desempeña además un papel catalítico.

^{2.} Calentando hasta los $140^{\circ}-150^{\circ}$ solamente se obtendría éter sulfúrico (cap. XX).

^{3.} El eteno formado, reaccionando con SO_4H_2 , da: H_2O , C, SO_2 ; el C reduce al SO_4H_2 con producción de H_2O , CO_2 y SO_2 .

con SO₄H₂ concentrado que retiene el éter que se forma a temperaturas inferiores a 150° (fig. 21).

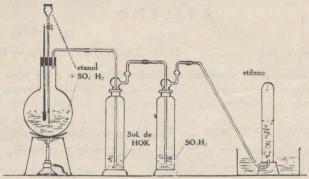


Fig. 21. - Obtención del etileno.

PROPIEDADES. — **Físicas:** El etileno es un gas incoloro, insípido, de olor etéreo débil; su densidad es de 0,978, muy poco soluble en agua (1 vol. en 6 vols. de agua), bastante soluble en alcohol (3 vols. en 1 vol.), muy soluble en éter.

Químicas. — 1) El eteno es combustible: arde con llama más luminosa que la del metano.

Una mezcla de 1 vol. de eteno y de 3 vols. de Oxígeno se inflama con explosión al contacto de una llama.

2) Por oxidación débil, con una solución muy diluída de MnO₄K, se transforma en etanodiol.

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \parallel \\ CH_2 \end{array} + O + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2OH \\ \parallel \\ CH_2OH \end{array}$$

3) Por oxidación fuerte, mediante una solución bastante concentrada de MnO₄K, la molécula se corta y se obtienen 2 moléculas de metanoico:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 & \text{O}_2 \\ \parallel & + & \text{O}_2 \\ \text{CH}_2 & \text{O}_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}\text{--CO.OH} \\ \text{H}\text{--CO.OH} \end{array}$$

4) Con los halógenos, el eteno reacciona de dos maneras:

Por combustión: una mezcla de 1 vol. de etileno y 2 vols. de cloro se enciende al acercar una llama, formándose ClH y negro de humo:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \parallel \\ CH_2 \end{array} + 2 \ Cl_2 \longrightarrow \text{4 ClH} + 2 \ C \\ \end{array}$$

Por adición: La acción de la luz sobre la mezcla: 1 vol. de C₂H₄ + 1 vol. de cloro, produce el 1-2-dicloroetano, de aspecto oleaginoso, llamado "licor de los 4 Holandeses" (Dieman, Troostwyk, Bondt, Lauwerenburg, descubridores de dicho cuerpo, 1795):

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ || \\ CH_2 \end{array} + Cl_2 \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2Cl \\ || \\ CH_2Cl \end{array} / \text{di cloro mola}$$

5) Los ácidos: ClH, SO₄H₂ concentrado, se combinan directamente con el etileno por adición:

$$SO_4H_2 + \begin{picture}(100,0) \put(0,0){\line(1,0){100}} \put(0,0){\li$$

6) Por hidrogenación (con H naciente o por catálisis), adiciona 2 átomos de H, saturándose:

$$\begin{array}{c|c} CH_2 & CH_3 \\ \parallel & +H_2 & \longrightarrow \mid \\ CH_2 & CH_3 \\ \text{eteno} & \text{etano} \end{array}$$

CAPÍTULO X

HIDROCARBUROS ACETILENICOS

FÓRMULA GENERAL:

GRUPO FUNCIONAL:

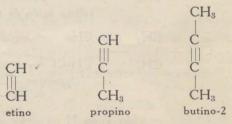
Cn H2 n-2



Sinonimia: Alquinos, hidrocarburos etínicos.

Nomenclatura.

Se nombran estos hidrocarburos como los saturados cambiando la palabra ano en ino:



Acetilénicos verdaderos y bisubstituídos: Tomemos el acetileno o etino:

Si substituímos un H, por un radical hidrocarbonado, tendremos un hidrocarburo acetilénico monosubstituído, o acetilénico verdadero:

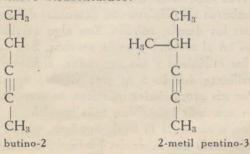


Si substituímos los dos H, el hidrocarburo resultante será un acetilénico bisubstituído:

R-C=C-R

Ejemplos: Acetilénicos verdaderos:

Acetilénicos bisubstituídos:



En otros términos, será acetilénico verdadero el que tenga la triple ligadura en un extremo de la cadena y acetilénico bisubstituído el que tenga la triple ligadura en el interior de la cadena.

PREPARACION DE HIDROCARBUROS ETINICOS (Métodos generales)

Los hidrocarburos acetilénicos se obtienen por deshalogenación:

I. De hidrocarburos saturados dihalogenados, mediante una solución caliente de HOK alcohólica o mejor aún con potasa pulverizada y seca. Los hidrocarburos saturados dihalogenados que tienen los 2 átomos de halógeno en un mismo C primario dan acetilénicos verdaderos.

II. De hidrocarburos etilénicos monohalogenados, mediante la acción de la potasa alcohólica o de un alcoholato alcalino:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 & \text{CH} \\ \parallel & + \text{ HOK} \rightarrow \text{BrK} + \text{H}_2\text{O} + \parallel \parallel \\ \text{CH} \cdot \text{Br} & \text{CH} \\ \text{bromoeteno} & \text{etino} \end{array}$$

PROPIEDADES GENERALES. — Los 4 primeros hidrocarburos acetilénicos son gaseosos; del quinto al 14º líquidos; los demás, sólidos. Son algo solubles en agua, solubles en el alcohol y en la acetona. Son combustibles como los etilénicos y los saturados, ardiendo con llama muy brillante debido a su gran riqueza en carbono.

Por sus propiedades químicas, se asemejan a los etilénicos; son más inestables, más sensibles a los agentes químicos, a causa de la triple ligadura, que es más frágil, más vulnerable que la doble. La triple ligadura no resiste la oxidación; pasa a doble y luego a simple por adición de halógenos, por adición de H; por hidratación se obtienen aldehidos y cetonas y por polimerización compuestos cíclicos.

Oxidación. — Los oxidantes (MnO₄K, Cr₂O₇K₂) aún en solución diluída, rompen la cadena etínica a la altura de la triple ligadura, formando 2 ácidos; los 2 átomos de C que llevan el grupo: —CO OH son los que unía el triple enlace:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{CH}_3 \\ \text{pentino-2} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{propanoico} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_$$

El etino es oxidado, pero sin ruptura de la cadena (véase más adelante).

Adición de halógenos, de Hidrógeno. — Los hidrocarburos etínicos fijan:

2-4 átomos de halógenos, sobre la triple ligadura, dando productos de adición eténicos y luego saturados:

$$\begin{array}{c|ccccc} CH & CH.Cl \\ & & & & & & \\ C & + & Cl_2 & \longrightarrow & C.Cl \\ & & & & & & \\ CH_3 & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & \\ &$$

1-2 moléculas de hidrácidos halogenados, con formación de derivados monohalogenados eténicos y después derivados dihalogenados saturados:

$$\begin{array}{c} \text{CH} \\ ||| \\ \text{CH} \\ \text{etino} \end{array} + \begin{array}{c} \text{BrH} \\ \longrightarrow \\ \text{CH.Br} \\ \text{bromoeteno} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH.Br} \\ \text{bromoeteno} \end{array} + \begin{array}{c} \text{BrH} \\ \longrightarrow \\ \text{CH.Br} \\ \text{CH.Br}_2 \end{array}$$

En la adición de la primera molécula de hidrácido, el halógeno se fija, por lo general, en el C menos hidrogenado; en la adición de la segunda molécula, el halógeno se fija sobre el C ya halogenado.

2-4 átomos de hidrógeno, por hidrogenación catalítica o por el Hidrógeno naciente.

Hidratación. — En presencia de compuestos mercúricos (HgO, Cl₂Hg, SO₄Hg) o por acción del agua acidulada y caliente, los hidrocarburos acetilénicos toman una molécula de agua, dando: aldehido (el etino sólo) o cetonas (los demás); el átomo de O se fija en el C menos hidrogenado:

$$\begin{array}{c} \text{CH} \\ ||| + \\ \text{CH} \\ \text{etino} \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \\ \text{etanal} \end{array} }$$

Polimerización. — Los hidrocarburos acetilénicos tienen una fuerte tendencia a polimerizarse bajo la acción

del calor o, en frío, en presencia de SO₄H₂. Así, a la temperatura de 600°, 3 moléculas de acetileno se condensan formando benceno:

Propiedad especial de los acetilénicos verdaderos. — Es la de poder cambiar su H (del grupo R-CH por un átomo de metal: Na, K, Cu monovalente, Ag, Ca... Ese átomo de H se ha llamado "H metálico".

Los compuestos resultantes o "acetiluros" son sólidos insolubles, muy inestables y explosivos cuando secos.

Los "acetiluros" argénticos son blancos o amarillentos los cuprosos son amarillos, salvo el (CCu=CCu) que es rojo-ladrillo. El carburo de calcio es un acetiluro.

Tratados por los ácidos diluídos o por soluciones calientes de cianuro de K, regeneran el hidrocarburo puro.

ACETILENO

CH

Peso molecular . . . 26,016

Ebullición: —849

El acetileno se forma en la descomposición pirogenada de las materias orgánicas; encuéntrase en el gas de alumbrado (0,1 %); se produce en pequeñas cantidades por la combustión incompleta del éter, del alcohol, etc.

PREPARACION. — El acetileno, o etino, se prepara por acción del agua sobre el Carburo de calcio. El C₂Ca

es un cuerpo sólido, de color gris, que se obtiene calentando una mezcla de CaO y de C en el horno eléctrico.

Debido a las impurezas de la Cal, con la cual se fabrica el C₂Ca, el acetileno obtenido no es puro; contiene SH₂, PH₃, etc.; mediante una solución de SO₄Cu o de bicromato de K se consigue librarlo de esos cuerpos extraños.

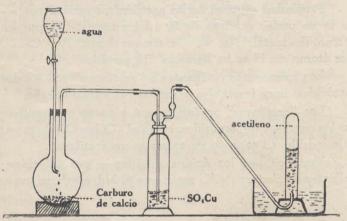


Fig. 22. - Preparación del acetileno,

En los laboratorios se usa el dispositivo de la figura 22; el agua debe caer gota a gota sobre el C₂Ca desmenuzado.

Debemos recordar aquí la síntesis del C₂H₂ por Berthelot (1862); obtuvo el etino haciendo saltar el arco eléctrico entre electrodos de Carbono en una atmósfera de H puro (figura 23); el C₂H₂ formado se reconoce por el cloruro cuproso amoniacal que va tomando un color rojo ladrillo.

PROPIEDADES FISICAS. — El acetileno es un gas incoloro, de olor aliáceo desagradable cuando es impuro; es tóxico.

Solubilidad. — Es poco soluble en agua (1 vol. en 1 vol.), bastante soluble en el alcohol (6 vols. en 1 vol.),

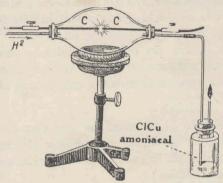
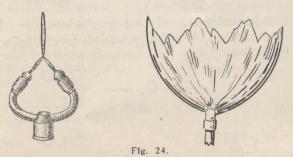


Fig. 23. - Síntesis del acetileno.

muy soluble en la propanona (300 vols. en 1 vol. bajo una presión de 12 atmósferas). El acetileno se expende en el comercio en unos tubos de acero llenos de una substancia porosa embebida en acetona.

PROPIEDADES QUIMICAS. — El acetileno es combustible, fácilmente oxidable; con los halógenos da productos de adición; por hidratación se transforma en etanal; su reactivo es el cloruro cuproso amoniacal.

Combustibilidad. — El C₂H₂ arde muy fácilmente con llama fuliginosa por la fuerte proporción de C. Pero



mediante el uso de picos especiales (fig. 24) la llama se pone brillantísima y muy caliente: la combustión de una mol-gramo de etino desarrolla 315.000 cal-gr. Los productos de la combustión completa son CO₂ y H₂O:

$$2 \text{ CH} \equiv \text{CH} + 5 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ CO}_2$$

Mezcla explosiva. — Si se mezclan C₂H₂ y Oxígeno en la proporción volumétrica de 2/5 (o bien C₂H₂ y aire en la relación de 1/10), se produce una violentísima explosión al acercar una llama.

La operación se realiza sin peligro dirigiendo una mezcla de C₂H₂ y de O₂ a un mortero que contenga agua de jabón. Se forma una espuma abundante, que detona al acercar una llama.

Oxidación. — Haciendo pasar acetileno por una solución alcalina de MnO₄K, se forma etanodioico (ácido oxálico). Con el bicromato de K en solución sulfúrica, se obtiene etanoico (ácido acético):

$$\begin{array}{c} \text{CH} \\ ||| \\ \text{CH} \\ \text{etino} \end{array} + 40 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \\ \text{etanodioico} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH} \\ ||| \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{etino} \end{array} + 0 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO.OH} \\ \text{etanoico} \end{array}$$

Con los halógenos, el etino da productos de adición: a) adicionando 2-4 átomos de halógeno, bajo la acción de la luz:

$$\begin{array}{c} \text{CH} \\ ||| \\ \text{CH} \\ \end{array} + \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH.Cl} \\ || \\ \text{CH.Cl} \\ \end{array} \\ \text{CH.Cl} \\ || \\ \text{CH.Cl} \\ || \\ \text{CH.Cl} \\ \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH.Cl}_2 \\ || \\ \text{CH.Cl}_2 \\ \end{array}$$

- b) por combustión. La mezcla de etino y cloro detona violentamente al contacto de una llama; la combustión instantánea produce ClH y Carbono. La reacción puede realizarse cómodamente echando fragmentos de carburo de Ca en una copa llena de agua de cloro saturada; el Cl y el C₂H₂ van a quemar en la superficie en pequeñas llamas (fig. 25).
 - c) con los hidrácidos se obtienen 2 derivados:

$$\begin{array}{c} \text{CH} \\ ||| \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \end{array} + \begin{array}{c} \text{CIH} + \textbf{C} \\ ||| \\ \text{CH} \cdot \textbf{Cl} \\ \\ \text{CH} \cdot \textbf{Cl} \\ \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{CH} \cdot \textbf{Cl}_2 \\ \\ \text{CH} \cdot \textbf{Cl}_2 \\ \end{array} + \begin{array}{c} \text{CIH} + \textbf{C} \\ \text{CH} \cdot \textbf{Cl}_2 \\ \\ \text{CH} \cdot \textbf{Cl}_2 \\ \end{array}$$

Hidratación. — El acetileno fija una molécula de agua al pasar por una solución sulfúrica de sulfato mercúrico mantenida a 80°, transformándose en etanal:

$$\begin{array}{ccc} CH & & CH_3 \\ \parallel \parallel & + \; H_2O \longrightarrow & \parallel \\ CH & & CHO \end{array}$$

Reactivo del etino. — El reactivo más sensible es el cloruro cuproso amoniacal, ¹ que, con trazas de C₂H₂, forma un precipitado rojo-ladrillo oscuro de acetiluro cuproso (ver lámina números 1-2), muy explosivo cuando seco.

$$\begin{array}{c} \text{CH} \\ ||| \\ \text{CH} \end{array} + 2 \text{ ClCu} + 2 \text{ NH}_3 \longrightarrow 2 \text{ ClNH}_4 + \begin{array}{c} \text{C Cu} \\ ||| \\ \text{C Cu} \end{array}$$

^{1.} Preparación del cloruro cuproso amoniacal. En un balón se colocan: SO₄Cu cristalizado: 5 grs.; Cu (limaduras): 5 grs.; ClNa: 10 grs.; agua destilada: 50 grs.; ClH: algunas gotas. Se hace hervir hasta de coloración; luego se decanta la solución y se agrega NH_a.

USOS. — Alumbrado. Preparación sintética industrial del etanal, del etanol, del anhídrido acético, de caucho sintético, etc. Soldadura autógena con el soplete oxi-acetilénico; éste se emplea también para cortar metales: un dardo finísimo de oxígeno-acetileno corta piezas de hierro muy rápidamente: una plancha de 1 metro de largo por 10 centímetros de espesor queda cortada en 10-12 minutos; además el corte es tan estrecho que apenas entra una hoja de cuchillo.

RELACIONES ENTRE LAS 3 SERIES ISOLOGAS de hidrocarburos estudiadas: hidrocarburos saturados (serie forménica), hidrocarburos etilénicos, hidrocarburos acetilénicos.

Serie etilénica	Serie acetilénica
CnH2n	Cn H 2 n - 2
— eno —	ino
CH ₂	CH
CH ₂ eteno	etino
	Cn H 2 n — eno — CH ₂ eteno

CAPÍTULO XI

DERIVADOS HALOGENADOS Y ORGANO-METALICOS

Los derivados halogenados de los hidrocarburos y los compuestos órgano-metálicos constituyen como la materia prima de un sin número de síntesis orgánicas. Dedicaremos breves páginas al estudio somero de dichos cuerpos.

DERIVADOS HALOGENADOS

(O ESTERES HALOIDEOS)

METODOS GENERALES DE PREPARACION

Pueden obtenerse:

- I. A partir de los hidrocarburos saturados. Por acción directa de los halógenos, se preparan productos de substitución (ver pág. 96).
- II. A partir de los hidrocarburos etilénicos y de los acetilénicos, se obtienen productos de adición:
 - a) por acción directa de los halógenos.
 - b) por acción de los hidrácidos (pp. 105, 112).
 - III. A partir de los alcoholes:
- a) Por acción de los hidrácidos: ClH, BrH, IH, en caliente y en presencia de substancias deshidratantes: Cl₂Zn, SO₄H₂ concentrado:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \text{OH} \end{array} + \text{BrH} \quad \xrightarrow{} \quad \rightarrow \quad \text{H}_2 \text{O} \ + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \text{Br} \end{array}$$

De ahí el nombre de "ésteres haloideos" con que se designan habitualmente los derivados halogenados.

b) Por acción de los compuestos halogenados del fósforo: PCl₅, F[l₃.

PROPIEDADES GENERALES. — Algunos son gaseosos a la temperatura ordinaria: CH₃Cl, CH₃Br, CH₃—CH₂Cl. El yodoformo (CHI₃), el exacloroetano (CCl₃—CCl₃) y los de peso molecular elevado son sólidos. Son insolubles en agua, solubles en alcohol y éter.

Del punto de vista químico son sumamente importantes por ser los intermediarios indispensables entre los hidrocarburos y las funciones oxigenadas. Con los derivados monohalogenados pueden obtenerse:

- 1. Hidrocarburos saturados: con el Na o el Zn (método Wurtz).
 - 2. Hidrocarburos etilénicos, mediante la potasa alcohólica.
- 3. Alcoholes primarios, secundarios y terciarios (capítulo XIII).
 - 4. Eteres-óxidos (capítulo XX).
 - 5. Esteres, aminas, nitrilos, etc.
 - 6. Organomagnesilos y órgano-metálicos (véase a continuación).

CLOROFORMO

CH. Cl₃

(o Triclorometano)

E Peso molecular 119,5 Densidad 1,5

Fué descubierto por Liebig y Soubeiran (1831).

PREPARACION. - El cloroformo se obtiene por 2 métodos:

I. Calentando etanol con hipoclorito de Cal (oxidante y clorurante). La reacción se efectúa en tres fases:

En lugar del etanol puede emplearse la propanona: los productos finales son etanoato de Ca y cloroformo.

II. Tratando el cloral por un hidróxido alcalino (Método Liebig):

Se obtiene así cloroformo muy puro.

PROPIEDADES. — Físicas. El CHCl₃ es un líquido muy móvil, incoloro, de olor etéreo, de sabor picante y dulce. Hierve a los 61°2. Es casi insoluble en agua: 1 %; muy soluble en éter y en alcohol.

Es un excelente disolvente de: yodo, alcaloides, resinas, caucho, grasas, aceites, fósforo.

Químicas. — Es inestable: bajo la acción de la luz y del aire, se descompone en: CIH, CI₂CO (fósgeno); se le agrega 1 % de alcohol absoluto para "estabilizarlo"; debe además guardarse en frascos oscuros y bien tapados.

Con la potasa. Con una solución caliente de HOK da metanoato de K:

$$CHCI_3 + 4 HOK \rightarrow 3 CIK + 2 H_2O + H—CO.OK$$

Con el amoníaco, a la temperatura del rojo, forma ácido cianhídrico: ${\rm CHCl_3} \,+\, {\rm NH_3} \,\to\, 3\,\,{\rm ClH}\,+\,{\rm HCN}$

Reactivo. Uno de los reactivos del $CHCI_3$ es la solución alcohólica de HOK con β naftol; agregando unas gotas de cloroformo y haciendo hervir, el líquido se tiñe en azul oscuro.

Usos. Se emplea en cirugía como anestésico general; en la industria, como disolvente del caucho, de las resinas y para extraer los alcaloides.

CLORURO DE METILO

CH₃Cl

(Monoclorometano)

Es un gas incoloro, de olor etéreo; se licúa a la temperatura de —22°; al evaporarse absorbe mucho calor provocando un gran descenso de temperatura; de ahí su empleo en los frigoríficos y en la anestesia local. Es muy soluble en alcohol. Es combustible; arde con llama verdosa en la zona externa, debido a la presencia del Cloro.

CLORURO DE ETILO

CH₃ | CH₂Cl

(Monocloroetano)

Como su homólogo inferior, produce mucho frío al evaporarse. Punto de ebullición: + 12º. Se emplea en cirugía como anestésico local.

YODOFORMO

CHI₃

(Triyodometano)

El yodoformo es un cuerpo cristalino amarillo, de olor penetrante, muy soluble en alcohol caliente y en éter. Funde a 119°. Sus propiedades químicas son análogas a las del cloroformo. Es un excelente antiséptico por la gran proporción de I que contiene.

Se reconoce fácilmente con una solución de HOK y de fenol; un cristal de yodoformo agregado al líquido en ebullición produce una coloración roja.

DIFLUORO-DICLORO-METANO

F2CCl2

Denominado también "freón".

Descubierto en 1930 por los químicos norteamericanos Midgley y Henne. Es un gas incoloro, licuable bajo la presión normal a la temperatura de —30°. Densidad (líquida): 1,4.

Como refrigerante, su uso se va difundiendo rápidamente porque tiene sobre los refrigerantes habituales: NH₃, SO₂, CO₂, CH₃Cl, las ventajas de: ser muy estable, no ser inflamable, ni tóxico, no atacar los metales, ni tener acción alguna sobre los productos alimenticios.

COMPUESTOS ORGANO-METALICOS

Los compuestos órgano-metálicos son combinaciones de ciertos metales: Zn, Na, Mg, Al, Pb, Hg, Sn... con radicales alcohólicos.

M

Cuando todas las valencias del metal están saturadas por radicales alquílicos se tiene un compuesto órgano-metálico:

ORGANO-METALICOS. (Descubiertos por Frankland, 1849).

Obtención. Se preparan por acción directa de los derivados monoyodados o monobromados sobre los metales, o sus sales, o sus aleaciones

$$2 \text{ CH}_3 \text{I} + 2 \text{ Zn} \rightarrow \text{I}_2 \text{Zn} + \text{Zn} < \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3$$

Propiedades. Los de metales alcalinos son sólidos, los demás son líquidos. Los de Na, Zn, Mg, Al, son muy inestables, se encienden espontáneamente en presencia del aire, por lo que deben guardarse en atmósfera inerte (CO₂, N₂); sin embargo los de Na y de Mg se inflaman aún en el seno del CO₂.

Descomponen con violencia el agua, dando hidrocarburos saturados:

El empleo de los órgano-metálicos ha sido abandonado casi por completo, por las dificultades de su preparación y los peligros que encierra su manipulación. Sin embargo hay uno que presenta cierto interés práctico; es el

Tetraetil-plomo. Es un líquido siruposo, incoloro, denso (1,62). Adicionado a los combustibles de los motores de explosión en CH₃—CH₂
mínimas cantidades (0,05 %), constituye un excelente antidetonante.

ORGANO-MAGNESILOS (u Organo-halógeno-magnésicos).

Son mucho más importantes e interesantes que los anteriores para las síntesis orgánicas.

Los compuestos órgano-halógeno-metálicos son:

- 1) órgano halógeno magnésicos, descubiertos por Barbier (1899) y V. Grignard (1901):
 - 2) órgano-halógeno-cíncicos, preparados por Blaise (1911).
 - 3) órgano-halógeno-alumínicos, obtenidos por Leone (1925). Hablaremos de los primeros.

Preparación. Se obtienen haciendo reaccionar sobre tornea-

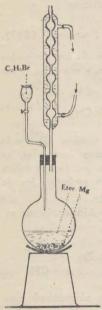


Fig. 26. — Obtención de órganomagnesilo.

duras de magnesio, dentro del éter anhidro, un derivado monohalogenado. Un refrigerante de reflujo condensa el éter vaporizado por el calor de reacción (fig. 26), el derivado halogenado se deja caer lentamente. El compuesto halógeno-magnesilo formado queda disuelto en el éter.

Propiedades. Son sólidos, blancos, estables en el aire seco. Solubles en el éter. Con sólo enumerar las múltiples reacciones a que dan origen y los cuerpos que con ellos pueden obtenerse se comprenderá su extraordinaria actividad química:

- 1) Con el agua dan hidrocarburos saturados.
- 2) Con el metanal, dan alcoholes pri-
- Con los demás aldehidos, forman alcoholes secundarios.
- 4) Con las cetonas, producen alcoholes terciarios.
- 5) Con el anhidrido carbónico, originan ácidos.
- 6) Con el CO libre, dan aldehidos o alcoholes secundarios.
- 7) Con los ésteres, se llega a alcoholes terciarios.

Todas las reacciones en las que interviene un órgano-magnesilo se denominan "reacciones de Grignard".

CAPÍTULO XII

PETROLEOS

PROPIEDADES FISICAS Y PODER CALORIFICO. Los petróleos, ¹ o aceites minerales, son líquidos de consistencia oleaginosa o viscosa, de color pardo o negruzco, con fluorescencias verdes, de olor característico.

La densidad de los petróleos, salvo algunas excepciones, es siempre inferior a 1. Oscila entre 0,78 - 0,85 (petróleos americanos) y entre 0,85 - 0,97 (petróleos rusos). Densidad de los petróleos argentinos:

Salta	 	 0,82	Plaza Huincul	0,86
Mendoza	 	 0,87	C. Rivadavia	0,91

La consistencia y el color varían con la clase de petróleo. Los petróleos livianos (petróleos americanos, petróleo de Salta) son flúidos, de color verde oscuro y de olor etéreo agradable.

Los petróleos pesados (petróleos rusos, petróleo de Comodoro) son siruposos, de color pardo oscuro o pardo negruzco. La presencia de compuestos sulfurados, nitrogenados y nafténicos comunica a los petróleos rusos un olor fétido.

Poder calorífico. El poder calorífico del petróleo es más elevado que el del carbón. La combustión completa de 1 kg. de petróleo desarrolla de 10.000 a 11.500 Calorías-kgr. Entre los petróleos argentinos el de mayor potencia calorífica es el de Salta: 11.030 Calorías.

^{1.} Etimología: Petra = piedra; oleum = aceite.

COMPOSICION DE LOS PETROLEOS. Químicamente considerados, los petróleos son mezclas muy complejas y muy variables ¹ de hidrocarburos, con pequeñas cantidades de S, de O, de N combinados.

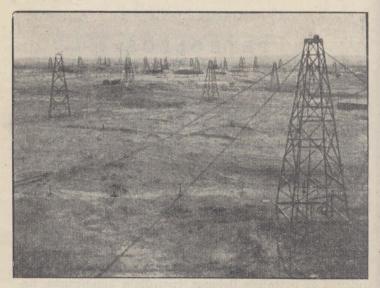


Fig. 27. — Un campo petrolífero (P. Huincul).

Los hidrocarburos contenidos en los petróleos son:

- 1) hidrocarburos saturados o parafínicos: metano y homólogos. Los gaseosos (metano hasta butano) y los sólidos (a partir del exadecano) se hallan disueltos en los líquidos.
- 2) hidrocarburos no-saturados: etilénicos y acetilénicos. Combinándose con S, O, N, forman compuestos complejos, sólidos o viscosos en su mayoría, llamados "asfaltos". De ahí el nombre de "hidrocarburos asfálticos" dado a los hidrocarburos no-saturados del petróleo.

^{1.} De ahí que no se pueda hablar del petróleo, sino de los petróleos.

- 3) hidrocarburos nafténicos, o cíclicos saturados. Pertenecen a las series del ciclopentano, del cicloexano y homólogos (ver cap. XXIII).
- 4) hidrocarburos aromáticos: benceno y homólogos (cap. XXV). Se los encuentra en la porción líquida liviana de algunos petróleos, como los de Borneo, de Rumania. Los petróleos rusos tienen 10 % de esos hidrocarburos.

Todos esos hidrocarburos existen en los petróleos en proporciones muy variables, pudiéndose sin embargo, distinguir 3 tipos de petróleos:

- a) los petróleos rusos, en los que predominan los hidrocarburos nafténicos; en el petróleo de Bakú, por ej., hay alrededor de 80 % de naftenos.
- b) los petróleos americanos, que contienen una elevada proporción de hidrocarburos saturados y etilénicos. El petróleo de Pensilvania está constituído esencialmente por hidrocarburos: C_n H_{2n} + $_2$; tiene un 8 % solamente de hidrocarburos cíclicos y etilénicos.
- c) los petróleos rumanos son intermediarios entre los rusos y los americanos, siendo constituídos por hidrocarburos parafínicos con una fuerte proporción (15-20 %) de hidrocarburos aromáticos y asfálticos.

Los petróleos argentinos. 1. El de Comodoro Rivadavia contiene hidrocarburos saturados y no saturados (asfálticos) en proporciones sensiblemente iguales (35 y 36 por ciento); lleva además un 27 % de naftenos.

- 2. El de Plaza Huincul tiene sobre todo hidrocarburos nafténicos, como el petróleo ruso,
- 3. Los petróleos de Salta y Mendoza se acercan más, por su composición, a los petróleos americanos; en ellos predominan los hidrocarburos parafínicos.

HIPOTESIS SOBRE EL ORIGEN DEL PETROLEO. ¿Cómo se ha formado el petróleo? La respuesta a esta pregunta difiere según los autores. Unos sostienen el:

Origen mineral del petróleo. Después de Mendeleieff, Berthelot, Sabatier, Senderens, atribuyen la formación de los aceites minerales a la acción del agua sobre los carburos metálicos en las capas ígneas de la corteza terrestre. Los partidarios del:

Origen orgánico vegetal opinan que los hidrocarburos del petróleo provienen de la destilación de la turba, o de la hulla, o bien de la acción del agua del mar sobre la celulosa de las plantas sepultadas en el interior de la tierra. La hipótesis del:

Origen orgánico animal explica la formación de petróleos por la descomposición de peces, moluscos y otros animales acumulados en el fondo del mar; por reacciones diversas entre los productos de esa descomposición y luego por una destilación de esos mismos productos debida al calor y a las altas presiones internas.

La hipótesis más aceptada hoy día parece ser la que atribuye al petróleo un origen orgánico vegetal y animal a la vez.

YACIMIENTOS PETROLIFEROS. Las regiones privilegiadas de los yacimientos petrolíferos parecen ser los bordes de los geosinclinales.

El petróleo, formado en los estratos subterráneos, atraviesa las capas porosas y permeables: arena, arenisca, caliza, dolomita, y fluye hasta que encuentre rocas y capas impermeables: arcillas, margas, pizarras; éstas forman como unos depósitos en los cuales se acumula el petróleo generalmente en bolsas o capas lenticulares y casi siempre asociado con agua salada y con hidrocarburos gaseosos (fig. 28). Con frecuencia impregna las rocas de la superficie y sale en pequeños manantiales (v. gr.: en Salta).

Los yacimientos petrolíferos mundiales más ricos son los de:

Estados Unidos: Pensilvania, California, Texas, Luisiana.

Rusia: especialmente los de Bakú, la "ciudad negra", que proporciona el 95 % de la producción rusa;

Venezuela, Rumania, Persia, México, etc.

Los yacimientos petrolíferos argentinos se hallan distribuídos en cuatro zonas:

Zona de Comodoro Rivadavia, al pie de las mesetas patagónicas (Chubut).

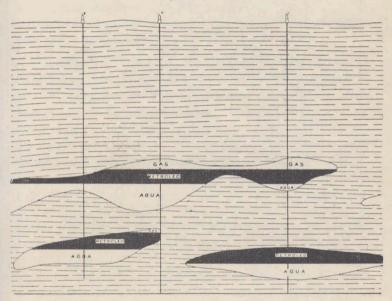


Fig. 28.

Zona de Plaza Huincul, en el geosinclinal andino (Neuquén).

Zona de Cacheuta, también en el geosinclinal andino (Cacheuta, Tupungato, San Rafael, El Sosneado, Malargue).

Zona de Salta y Jujuy, en la región subandina (Tartagal, San Pedro, Agua Blanca).

La producción petrolífera comenzó: en Comodoro,



en 1907; en Plaza Huincul, en 1918; en Salta, Jujuy y Mendoza, en el año 1926.

La explotación está en manos de más de 20 compañías de las cuales la más importante es la fiscal: Yacimientos Petrolíferos Fiscales: Y.P.F., que extrae actualmente casi la mitad del petróleo nacional.

Las principales compañías privadas son: la Standard Oil Co., la Astra (Comp. Argentina de Petróleos), la Diadema Argentina, la Río Atuel Ltda.

Estadísticas sobre producción petrolífera argentina (ver más adelante).

EXTRACCION DEL PETROLEO. Para extraer el "oro negro" de las entrañas de la tierra, se requieren:

- 1) exploraciones previas: estudios geológicos y topográficos de la región petrolífera; investigaciones geofísicas, perforaciones de pozos de exploración, todo ello con objeto de determinar en lo posible, la estructura interna del terreno y localizar las capas de petróleo;
- 2) perforación de pozos, que se ejecuta con aparatos a percusión o mejor con aparatos a rotación. Esos pozos, que en toda su longitud están entubados con caños de acero, alcanzan profundidades variables que, en ciertos casos, sobrepasan los 2.500 m.;
- 3) extracción del petróleo. El petróleo surge a veces en forma de surtidor y violentamente, debido a la fuerza de presión de los gases que los acompañan (pozos surgentes); pero habitualmente la extracción se efectúa por bombeo;
- 4) almacenamiento. El petróleo extraído de los pozos se almacena en tanques de gran capacidad: 8-12.000 metros cúbicos. Antes de ser mandado a la destilería, se lo somete a la
- 5) desbutanización en los llamados "separadores de gases", con objeto de extraer los hidrocarburos volátiles (metano, etano, propano, butano) contenidos en disolución en el petróleo bruto;

- 6) deshidratación. Para eliminar el agua que queda en suspensión (finamente dividida en gotas esféricas: emulsión) en el petróleo, se calienta éste a temperaturas vecinas de 80° y se centrifuga en un campo eléctrico de alto voltaje. ¹ El petróleo, "estabilizado" por desbutanización y deshidratado hasta menos de 2 % de agua, queda listo para el
- 7) transporte a las destilerías que puede hacerse con buques-tanques, con vagones-tanques o por oleoductos (pipelines).

DESTILACION DEL PETROLEO. La destilación industrial del petróleo y la elaboración de los productos definitivos comprende varios procesos: 1) topping, o destilación primaria; 2) craking; 3) rectificación de los productos livianos: nafta y kerosene; 4) elaboración de los aceites lubricantes; 5) refinación; 6) recuperación de los gases.

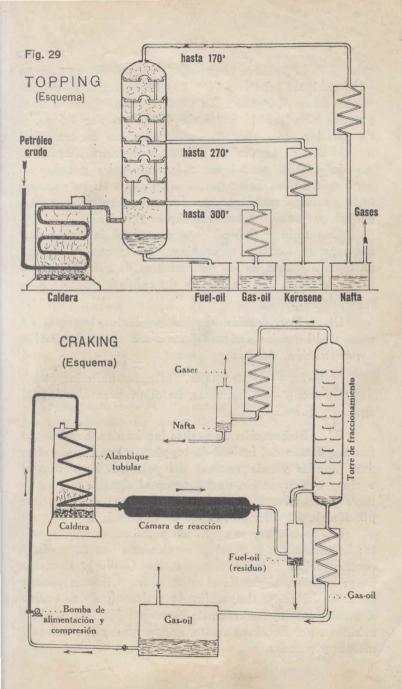
I. Topping o destilación primaria. El petróleo crudo pasa por un alambique tubular, o sea una serie de tubos colocados en un horno, donde la temperatura va creciendo uniforme y progresivamente. Los vapores del petróleo penetran en una torre deflemadora, provista de bandejas de burbujeo. Los hidrocarburos más volátiles que ascienden hasta la parte superior de la torre van a condensarse en un refrigerante: constituyen el producto más liviano, o nafta.

A distintas alturas de la torre se sacan productos menos livianos: kerosene y gas-oil. En el fondo queda un residuo pesado, llamado fuel-oil (fig. 29).

II. Craking. Consiste en obtener productos livianos mediante el *rompimiento* de las moléculas grandes que forman los productos pesados: gas-oil y fuel-oil.

Se logra ese resultado por la acción combinada del

^{1.} Método Cottroll. Los contribusadoras giran a altas velocidades: 15,000 - 18,000 revoluciones por minuto,



calor y de la presión: el gas-oil (o el fuel-oil) se calienta en alambiques tubulares (fig. 29) hasta temperaturas que varían entre 380°-450°; los vapores pasan luego a unos grandes cilindros de acero de 12-15 m. por 1,5 m. y de paredes resistentes, llamadas "cámaras de reacción" o "cámaras de tortura" (the torture-chambers), donde la presión (10-50 atms.) corta las moléculas pesadas en otras más cortas. Los vapores craqueados suben por una torre de fraccionamiento que los separa en gases, nafta, gas-oil que vuelve a los alambiques y fuel-oil.

Casi todo el gas-oil, una parte del fuel-oil y del kerosene se someten al craking, con lo que se obtiene un buen aumento en los rendimientos de nafta; por otra parte, la nafta de craking es de calidad superior a la nafta de topping.

III. Rectificación de los productos livianos. La nafta y el kerosene son sometidos a una nueva destilación y rectificación, dando:

Nafta → aeronafta, autonafta, nafta industrial; Kerosene → bencinas, kerosene para alumbrado, agricol y gas-oil.

IV. Elaboración de aceites lubricantes. Se obtienen por destilación del fuel-oil de topping, o sea de las partes más pesadas y más viscosas del petróleo. Se destila al vacío y con inyección de vapor en el alambique y en la torre de fraccionamiento, formándose aceites brutos, una porción de gas-oil y un residuo de asfalto.

Los aceites brutos contienen parafina, vaselina y nafta; la parafina y la vaselina se eliminan por filtración y centrifugación a bajas temperaturas (—40°). Para separar la nafta, se destila el aceite a temperaturas vecinas de 220°. El aceite desparafinado y desnaftado se vuelve a destilar a temperaturas más elevadas: 300°-350°, obteniéndose, por fraccionamiento, aceites lubricantes livianos, medios y pesados.

15

V. Refinación. Antes de ser entregados al consumo, la mayoría de los subproductos del petróleo, especialmente la nafta, el kerosene para alumbrado y los aceites lubricantes, exigen una previa refinación, la que se lleva a cabo por medios químicos.

Las naftas se refinan:

- a) haciéndolas pasar, al estado de vapor, por unas torres con arcilla granulada, la cual, obrando por catálisis, polimeriza y elimina los hidrocarburos no saturados inestables; luego
- b) se tratan por una solución de HONa y plumbito de sodio; PbO₂Na₂; el HONa elimina el SH₂ y el plumbito elimina los mercaptanes y otros compuestos orgánicos sulfurados.

El kerosene se refina con un tratamiento al SO₄H₂ concentrado que elimina los compuestos sulfurados y también los hidrocarburos indeseables: no saturados y aromáticos.

Los aceites lubricantes contienen substancias asfálticas y compuestos nafténicos; su eliminación se logra mediante un tratamiento con SO_4H_2 concentrado, seguido de otro con una solución alcalina (HONa o CO_3Na_2).

VI. Recuperación y utilización de los gases. El metano, el etano, el propano, el butano y el metil-propano son hidrocarburos gaseosos del petróleo. Conviene separarlos, no sólo para "estabilizar" los productos líquidos, sino también por los beneficios que proporciona su utilización.

Se extraen del petróleo bruto, como ya dijimos. Además hay producción de buena cantidad de ellos en los distintos procesos de destilación: topping, craking, rectificación. Se recuperan por medios adecuados.

El metano y el etano, difíciles de licuar, forman el llamado gas seco o "gas natural", que se utiliza como combustible en las destilerías.

El propano y el butano, cuyos puntos de ebullición son: —44° y 0°6 respectivamente, se obtienen fácilmente al estado líquido bajo presión. Constituyen el gas líquido o "Supergas", empleado como combustible industrial y doméstico.

DATOS ESTADISTICOS sobre producción petrolífera nacional y mundial.

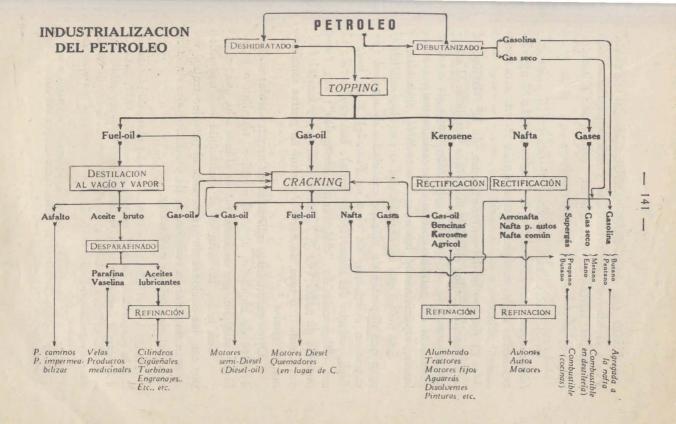
I. Producción nacional (en metros cúbicos).

Años	Comodoro Rivadavia	Plaza Huincul	Salta y Jujuy	Mendoza	Totales
1907 1918 1926 1935 1936	16 214.854 1.212.488 1.813.506 1.996.821			8.538	16 214.867 1.248.118 2.272.977 2.457.094

La producción nacional (fiscal y privada) alcanzó a 2.600.112 metros cúbicos en 1937.

II. Producción mundial 1935-1936. (En miles de metros cúbicos).

Países	1935	1936
Estados Unidos	158.017	174.442
U. R. S. S. (Rusia)	28.090	30.510
Venezuela	24.486	25.421
Rumania	9.721	10.066
Irán (Persia)	8.332	9.103
India holandesa	6.767	7.100
México	6.396	6.522
Colombia	2.801	2.982
Dome	2.676	2.759
Irak	3.950	4.334
Argentina	2.273	2.457
Otros países	6.390	7.419
TOTALES	260.109	283.115



USOS DE LOS SUBPRODUCTOS del petróleo. Véase el cuadro. Los principales y más importantes subproductos: naftas, agricol, gas-oil, fuel-oil, son utilizados casi exclusivamente como carburantes.

CARBURANTES. — Son substancias (líquidas volátiles o gaseosas) susceptibles de formar, con el aire, mezclas explosivas en los motores de combustión interna o motores de explosión.

El desarrollo del automovilismo, de la aviación, la motorización de los ejércitos modernos ¹ explican el enorme consumo de carburantes y la importancia de los subproductos del petróleo que son los carburantes por excelencia, especialmente las naftas: aeronafta, autonafta.

Los países que no cuentan con el petróleo suficiente, pero que disponen de grandes cantidades de alcohol (de papas en Alemania, de vino en Francia) y de benzol (subproducto del alquitrán de hulla), han establecido el uso obligatorio de "carburantes nacionales"; son éstos mezclas de nafta (45 %), etanol (45 %) y benzol (10 por ciento), o bien de nafta y etanol en partes sensiblemente iguales. ²

Otros carburantes utilizados en menor escala: aceites livianos de alquitrán, alcohol metílico, tetralina o tetrahidronaftaleno, gas de leña, gas de alumbrado, gas pobre.

Con todo, la nafta es el carburante insubstituíble; por eso, las naciones donde escasea el petróleo tratan, en su afán de autarcia económica, de producir nafta sintética con materias primas nacionales.

NAFTA SINTETICA. En 1870, Berthelot consiguió hidrogenar C a la temperatura de 270° en tubo cerrado. En 1897, Sabatier y Senderens demostraron la posibilidad de hidrogenar substancias orgánicas volátiles mediante el empleo de catalizadores, de Ni reducido especialmente. En 1910, Bergius intentó hidrogenar aceites

^{1.} En 1928 pasaba de 30.000.000 el número de vehículos a motor.

2. Potencia calorífica de la nafta: 11.000 cal-gr.; del etanol: 7.000 cal.; del benzol: 9.900 cal.

de petróleo bajo presión y sin catalizadores. Más tarde aplicó el mismo procedimiento a la hidrogenación de la hulla.

El método Bergius ha pasado a la aplicación industrial en gran escala y hoy día se prepara nafta sintética en Alemania, en Inglaterra, en el Japón, en Francia, en Italia. ¹ Empléanse como materias primas: alquitrán de hulla, alquitrán de lignito, hulla, parafinas, aceites vegetales.

La hidrogenación se logra con altas temperaturas (400-450°), fuertes presiones (150-200 atms.) y catalizadores, como el hidróxido de estaño, el sulfuro de molibdeno. Una tonelada de Carbón da alrededor de: 150 kg. de nafta, 200 kg. de aceites para motores Diesel, 60 kg. de aceites lubricantes. La nafta de síntesis es de calidad excelente, especialmente para los aviones, pero presenta el inconveniente grave de costar 3-5 veces más que la nafta de petróleo, debido sobre todo al precio del Hidrógeno, del cual se necesitan 1.500-3.000 m. cúbicos para fabricar una tonelada de nafta.

^{1.} Alemania produce actualmente casi 1.000.000 de toneladas anuales; la Imperial Chemical Industries (Inglaterra) puede fabricar 150.000 toneladas. La Korea Nitrogen Co. (Japón) alcanzó 500.000 toneladas en 1935.

CAPÍTULO XIII

ALCOHOLES

GRUPOS FUNCIONALES:

R-CH2OH

R-CH.OH-R'

R-C.OH-R'

alc. primario

alc. secundario

alc. terciario

Los alcoholes resultan de reemplazar, en un hidrocarburo (saturado o no-saturado) uno o varios átomos de H por otros tantos hidroxilos: OH.

Si la substitución se verifica en un C primario, el alcohol es primario:

$$\begin{array}{ccc} R & & R \\ | & \longrightarrow & | \\ CH_3 & & CH_2OH \end{array}$$

Si la substitución afecta un C secundario, tendremos un alcohol secundario:

$$\begin{array}{cccc} R & & & R \\ | & & & \\ CH_2 & & & \\ R' & & & R' \end{array}$$

Si la substitución se hace en un C terciario, el alcohol es terciario:

$$\begin{array}{cccc} R & & R \\ & & & \\ R''\text{-CH} & \longrightarrow & R''\text{-C} & OH \\ & & & \\ R' & & & R' \end{array}$$

Debemos advertir que:

- a) dos radicales: OH no pueden, salvo rarísimas excepciones 1, encontrarse en el mismo átomo de carbono:
- b) no hay substitución del H de un C que tenga una doble ligadura; los alcoholes que pueden resultar de tal substitución (=enoles) no se conocen al estado libre y se transforman en aldehidos o en cetonas, por transposición de un H:

Clasificación y nomenclatura de los alcoholes. 1. Se agrega la desinencia ol al nombre del hidrocarburo.

- 2. A partir del alcohol de 3 átomos de C, deben numerarse los carbonos.
- 3. Si la función "alcohol" se repite colócase una de las partículas: di, tri... entre el nombre del hidrocarburo y la terminación ol.

Ejemplo:

^{1.} Por ejemplo con el hidrato de cloral (ver pág. 192).

En las páginas siguientes sólo nos ocuparemos de los alcoholes monovalentes saturados: primarios, secundarios y terciarios; responden a la fórmula general:

PREPARACION DE LOS ALCOHOLES. (Métodos generales). — Los procedimientos varían con la clase de alcoholes.

I. De alcoholes primarios. — Se pueden obtener:

a) partiendo de hidrocarburos monohalogenados en C primario. Se tratan:

por una solución de HOK hirviendo:

$$CH_3$$
 + HOK \longrightarrow CIK + CH_2 CI \longrightarrow CH_2 CH \longrightarrow CH_2 OH por el $\stackrel{\bullet}{\text{exido}}$ de plata húmedo:

por el etanoato de plata; se forma un éster argéntico que se trata por una solución alcalina:

b) por la hidrogenación de aldehidos, (H naciente o hidrogenación catalítica):

$$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & \text{CH}_2 & + & \text{H}_2 & \longrightarrow & \text{CH}_2 \\ & & & \text{CHO} & & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & \text{propanol} & & & \text{propanol} \end{array}$$

- II. De alcoholes secundarios. Los alcoholes secundarios se preparan por métodos análogos a los anteriores:
- a) partiendo de hidrocarburos monohalogenados en C secundario, con una solución hirviente de HOK. Los que dan mejores resultados son los derivados yodados:

$$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}.\text{I} & + \text{HOK} & \longrightarrow \text{IK} & + \text{CH}.\text{OH} \\ & & & & & \\ \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 \\ \text{2-propano monoyodado} & & & & \text{propanol}.2 \end{array}$$

b) por hidrogenación de cetonas, mediante el H naciente o por catálisis:

$$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & & & \\ \text{CO} & + \text{H}_2 & \longrightarrow & \text{CH.OH} \\ & & & & \\ \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 \\ & & & & \\ \text{propanona} & & & \\ \text{propanol.2} \end{array}$$

III. Alcoholes terciarios. — Se obtienen:

a) partiendo de un hidrocarburo monohalogenado en C terciario, mediante la acción de una solución hirviente de HOK:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{--}\text{C.I.} + \text{HOK.} \longrightarrow \text{IK} + \text{CH}_3\text{--}\text{C.OH.} \\ \text{CH}_3 \\ \text{metil-yodo-2 propano} \end{array}$$

Los alcoholes (primarios, secundarios, terciarios) pueden también obtenerse por "reacciones de Grignard":

los alcoholes primarios, con un órgano-magnesilo y metanal; los alcoholes secundarios, con un órgano-magnesilo y los aldehidos, distintos del metanal;

los alcoholes terciarios, con un órgano-magnesilo y las cetonas.

PROPIEDADES FISICAS DE LOS ALCOHOLES. Estado físico. — Los alcoholes son líquidos o sólidos; ninguno es gaseoso a la temperatura ordinaria. Son líquidos los primeros, hasta el dodecanol (C₁₂H₂₅OH); los demás son sólidos; todos los terciarios son sólidos.

Ebullición. — El punto de ebullición de los alcoholes es mucho más elevado que el de los hidrocarburos de origen; así el

etano hierve a —90° el etanol hierve a 78°2 propano ,, ,, —44° ,, propanol ,, ,, 97°

Como se ve, la temperatura de ebullición crece de unos 20° al pasar de un término al siguiente. Los secundarios y terciarios hierven a temperaturas inferiores.

Solubilidad. — Los 3 primeros alcoholes primarios: metanol, etanol, propanol, son miscibles con el agua en todas proporciones; luego la solubilidad disminuye rápidamente con el aumento de átomos de Carbono.

Densidad. — Es siempre inferior a la del agua.

PROPIEDADES QUIMICAS. — Los alcoholes: 1) tienen un H hidroxílico substituible por metales; 2) por acción de los ácidos, dan ésteres; 3) por oxidación originan productos diversos según sean primarios, secundarios o terciarios; 4) por deshidratación, producen éteres o hidrocarburos eténicos; 5) un reactivo permite diferenciar las 3 clases de alcoholes.

El H oxhidrílico de los alcoholes. — Como los ácidos, los alcoholes tienen H substituible por metales: Na, K, Ca, Ba; los compuestos metálicos resultantes se llaman alcoholatos (metanolato, etanolato, etc.). Pero notemos que:

a) hay un solo H reemplazable (1 átomo de H por cada función alcohol). Para demostrarlo, hagamos reac-

cionar una mol-gramo de etanol (46,05 grs.) con todo el Na necesario para substituir los 6 átomos de H del etanol, sea $23 \times 6 = 138$ grs. Veremos que queda un gran sobrante de sodio y que la reacción da:

$$C_2H_5OH + 6 \text{ Na} \longrightarrow C_2H_5ONa + 5 \text{ Na} + H$$

(46,05 grs.) 138 grs. 68,05 grs. 115 grs. 1,008 gr.

Por consiguiente, 1 átomo-gramo de Na (23 grs.) ha reemplazado 1 átomo-gramo de H (1,008 grs.). Luego cada molécula de etanol tiene un H y sólo uno substituible por metales.

b) ese H es el H oxhidrílico; se comprueba tratando el etanol con el PCl₅ (reactivo general del grupo —OH); se obtiene un derivado halogenado en el cual el Cl reemplaza al —OH:

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH_3} \\ \mid \\ \mathsf{CH_2OH} \\ \mathsf{etanol} \end{array} + \begin{array}{c} \mathsf{PCl_5} \longrightarrow \mathsf{CIH} + \begin{array}{c} \mathsf{POCl_3} \\ \mathsf{oxicloruro} \\ \mathsf{de} \ \mathsf{fósforo} \end{array} + \begin{array}{c} \mathsf{CH_3} \\ \mid \\ \mathsf{CH_2Cl} \end{array}$$

El compuesto así obtenido (cloruro de etilo), aunque tenga todavía 5 átomos de H, no tiene ninguno reemplazable por el Na; lo que nos dice que el H metálico de los alcoholes es el H del hidroxilo.

Los alcoholatos son compuestos sólidos, cristalinos; en contacto con el agua se descomponen regenerando el alcohol:

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ CH_2ONa \end{array} + H_2O \longrightarrow HONa + \begin{array}{c} R \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Acción de los ácidos: esterificación. — Los alcoholes son atacados por los ácidos (orgánicos e inorgánicos) con producción de un éster y de agua; ésta se forma con el —OH del alcohol y el H activo del ácido. Dicha reacción recibe el nombre de esterificación.

Con los hidrácidos halogenados, se obtienen ésteres haloideos:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CIH} \\ \longrightarrow \end{array} \\ \text{H}_2\text{O} \\ + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CI} \end{array}$$

Con los diácidos se forman ésteres-ácidos y ésteresneutros:

$$SO_4 < CH_2$$
— CH_3 $SO_4 < CH_3$ CH_3 sulfato ácido de etilo sulfato neutro de metilo

La esterificación será estudiada con más detalles en el capítulo XXI.

Oxidación de los alcoholes. — Las 3 clases de alcoholes: primarios, secundarios y terciarios, se distinguen netamente por los productos a que dan origen por oxidación débil y fuerte.

Un alcohol	p	or oxidación moderada	n por	fuer	
Primario	>	aldehido	\longrightarrow	un	ácido
Secundario Terciario		cetona			ácidos ácidos

Los alcoholes primarios dan un aldehido y un ácido de igual número de carbonos:

Los alcoholes secundarios dan 2 ácidos:

Los alcoholes terciarios son difíciles de oxidar; sin embargo una oxidación fuerte y prolongada suele romper la molécula en 3 partes y oxidarlas separadamente, transformándolas en 3 ácidos.

Deshidratación de alcoholes. — Los alcoholes se deshidratan fácilmente bajo la acción del calor y en presencia de deshidratantes que fijan el agua formada, o con catalizadores.

Se obtienen éteres o hidrocarburos eténicos según la temperatura y la concentración:

- a) a la temperatura de 140° y con exceso de etanol, por ejemplo, se obtiene el éter sulfúrico o etano-oxi-etano (ver cap. XX);
- b) a la temperatura de 160-165° y con exceso de SO_4H_2 , se forma etileno (ver pág 110).

Reactivo de los alcoholes: primarios, secundarios, terciarios. — El reactivo más sensible que permita reconocer la clase de un alcohol es el siguiente. Por acción del I y del P rojo se transforma el alcohol en ioduro alcohólico. Se vierte ½ gramo de ioduro sobre una mezcla de nitrito de plata (NO₂Ag) pulverizado y de arena; se destila. El producto obtenido se mezcla con 3 partes de una solución de NO₂K y se echa el líquido en una solución concentrada de HOK; se agita durante un minuto. Se agrega entonces un poco de agua y ClH gota a gota; si el alcohol es:

primario: hay coloración rojo-anaranjada;

secundario: ,, azul;

terciario: la solución queda incolora.

ETANOL

CH₃

Sinonimia: Alcohol etílico, alcohol vínico, alcohol.

FABRICACION DEL ETANOL. — El etanol se prepara industrialmente por los 3 métodos siguientes:

I. Por fermentación alcohólica de:

- a) líquidos azucarados extraídos de la caña, de la remolacha, de las frutas, de la uva: zumo de frutas, mostos, melazas;
- b) substancias amiláceas: (almidón, fécula) previamente sacarificadas, que se extraen de los cereales: trigo, maíz, arroz, papas. (Véase cap. siguiente).
- II. A partir del acetileno 1. Hemos dicho anteriormente que el etino se hidrata fácilmente en presencia de sales mercúricas dando etanal (pág. 119); éste, sometido a la hidrogenación produce etanol:

III. A partir del etileno. — Berthelot consiguió etanol sintético (1854) haciendo reaccionar el etileno con el SO₄H₂ concentrado y saponificando luego el sulfato ácido de etilo formado:

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_2} \\ \parallel \\ \operatorname{CH_2} \end{array} + \begin{array}{c} \operatorname{SO_4H_2} \longrightarrow \operatorname{SO_4} \swarrow \begin{array}{c} \operatorname{CH_2-\!\!\!\!\!\!-CH_3} \\ \operatorname{H} \end{array} \end{array}$$
 (sulfato ácido de etilo)

$$SO_4$$
 $\stackrel{CH_2-CH_3}{\leftarrow}$ + HOK \longrightarrow SO_4 $\stackrel{H}{\leftarrow}$ $\stackrel{CH_3}{\leftarrow}$ OH

Este método ha pasado del laboratorio a la industria, que utiliza el etileno contenido en los gases de los hornos de cok.

Alcohol rectificado y alcohol absoluto. — El alcohol obtenido por destilación marca generalmente 95°-96°; va-

^{1.} Método empleado durante la guerra 1914-18 en Alemania, Francia y Suiza.

le decir que 100 volúmenes de dicho alcohol contienen 95-96 vols. de alcohol puro y 4-5 vols. de agua. El alcoholímetro más usado para indicar la graduación alcohólica es el de Gay-Lussac (fig. 30) o alcoholímetro centesimal.

La destilación fraccionada, aún perfectísima, no puede proporcionarnos alcohol a 100°; el mejor alcohol rectificado marca alrededor de 97º.

Para tener alcohol absoluto (a' 100°), enteramente exento de agua, se recurre:

- a) a la destilación sobre cal viva, sobre glicerina anhidra, sobre CO2K2 anhidro. Se obtiene así alcohol a 99º: el agua remanente se elimina con Na metálico:
- b) a la destilación de mezclas azeotrópicas. v. gr.: alcohol-agua-benceno. A los 65º pasa una mezcla de (alcohol-benceno-agua) que arrastra toda el agua; a los 68º,5 en una mezcla de (alcoholbenceno), pasa todo el benceno; queda así el alcohol puro, o alcohol absoluto.

PROPIEDADES FISICAS. — Es un líquido incoloro, muy móvil, de olor agradable, de sabor ardiente, más liviano que el agua.

Soluble en agua en todas proporciones; la disolución va acompañada de elevación de temperatura y de contracción de volumen; la máxima contracción se obtiene mezclando 52 vols. de etanol con 48 vols. de agua, que dan 96,3 volúmenes.



Disolvente excelente de muchos compuestos orgánicos: esencias, grasas, resinas, benjuí, alcanfor, etc.; del iodo, de la potasa, de ciertas sales: CloCa, CloHg, (NO3) Ca, etcétera.

PROPIEDADES QUIMICAS. — El etanol tiene todas las propiedades de los alcoholes primarios.

Combustión. — El alcohol arde con llama azulada poco luminosa pero caliente:

$$CH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

 CH_2OH

Mezclado con benceno, se emplea como combustible en los motores de explosión. Un gramo de etanol desarrolla 7.000 cal-gr.

Acción de los metales alcalinos. — Los metales: Na, K, Ca, Ba y Al amalgamado substituyen el H oxhidrílico del etanol, dando etanolatos descomponibles por el agua:

Para preparar etanolato de Na, se echan, en trocitos, unos 6 grs. de Na en un balón que contiene 100 cc. de etanol (fig. 31 a). La reacción empieza al instante; un

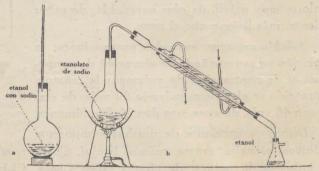


Fig. 31. — Acción de los metales sobre el etanol.

tubo largo condensa los vapores de alcohol que refluyen; cuando todo el Na se ha disuelto, se reemplaza el tubo largo por un tubo acodado y un refrigerante (fig. 31 b) y se calienta el balón al baño-maría; el etanol destila y queda en el balón un cuerpo blanco cristalino, que es el etanolato de Na.

Esterificación. — Con los ácidos, el etanol forma ésteres:

Oxidación. — El etanol sometido a:

a) una oxidación moderada, lenta, produce etanal:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} & \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{CHO} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \end{array}$$

Esa oxidación se logra con los medios habituales (pág. 92); también se obtiene por la acción catalítica de

una espiral de platino incandescente, que oxida el etanol con el O del aire; dicha espiral, colocada en un recipiente con alcohol algo caliente, se mantiene incandescente; el etanal formado se reconoce por su olor característico (fig. 32).

b) una oxidación enérgica, da etanoico:

Se comprueba fácilmente al dejar caer lentamente una mezcla (en partes iguales) de etanol y $\mathrm{SO_4H_2}$ sobre bicromato de K granulado, ligeramente calentado en una cápsula; la reacción es muy viva; al principio se percibe el olor a frutas del etanal; luego el olor picante del ácido acético.

c) la acción de ciertos fermentos (v. gr. del micoderma aceti), sufre una oxidación por fermentación y se transforma en etanoico; lo veremos al describir la preparación del vinagre (cap. XVIII). **Deshidratación.** — Por acción simultánea del calor y de los deshidratantes: (SO₄H₂, Cl₂Zn), o de ciertos catalizadores, el etanol pierde agua. Con el SO₄H₂ pierde:

a) 1 mol. de agua por cada 2 mols. de alcohol, a la temperatura de 140°-150°, resultando éter:

b) 1 mol. de agua por cada mol. de alcohol, a la temperatura de 160°; se forma eteno;

$$\begin{array}{ccc} CH_2\mathbf{H} & & \mathbf{C}H_2\\ | & & \longrightarrow \mathbf{H}_2\mathbf{O} + & & ||\\ CH_2\mathbf{OH} & & & CH_2 \end{array}$$

Aplicaciones. — El etanol es el más importante de todos los líquidos orgánicos por sus aplicaciones. Se emplea como disolvente en perfumería, en farmacia (v. g. tintura de iodo, alcohol alcanforado), en pinturería (barnices), en la fabricación de explosivos, de la seda artificial, de bebidas espirituosas, de productos químicos, etc. En los laboratorios es de uso continuo.

Alcohol desnaturalizado. — Es etanol al cual se han agregado productos de mal olor y gusto y difíciles de separar, con el fin de inutilizarlo para la bebida. Se desnaturaliza con metanol, acetona, benceno, piridina, etc.

Un decreto del P. E. de la Nación (del 21/1/1937), establece la siguiente composición para el alcohol desnaturalizado:

Alcohol	100 cc.	Isopropanol (o propanol-2)	3 cc.
Metileno	2 cc.	Nafta YPF	2 cc.
Pine oil	0,3 cc.	Aceite de ricino	0,5 cc.

Carburantes. — Véase pág. 142.

METANOL

H | | | CH₂OH

Sinonimia: Alcohol metílico, alcohol de madera.

FABRICACION. — El metanol se prepara industrialmente:

- I. Por destilación seca de la madera (véase capítulo XIX).
- II. Por hidrogenación del CO. Hoy día, el metanol se prepara por hidrogenación catalítica del óxido de Carbono bajo fuertes presiones (150 atms.) y altas temperaturas (400°-450°):

PROPIEDADES. — El metanol es un líquido incoloro, móvil, soluble en agua en todas proporciones y con

CO + 2 H₂

contracción.

Es un buen disolvente de muchos cuerpos orgánicos. Es combustible y arde con llama pálida. Oxidado, da metanal y luego metanoico. Posee todas las demás propiedades de los alcoholes primarios.

Usos. — Fabricación de barnices; preparación de metanal (formol), de anilinas; desnaturalización del etanol.

FOLIALCOHOLES

Son los alcoholes que tienen la función "alcohol" repetida en la misma molécula; se llaman polialcoholes o polioles o alcoholes polivalentes. Los más importantes son el etanodiol o glicol, el propanotriol o glicerina, el exanoexol o manitol.

	CLICOL	ETANODIOL	CH ₂ OH
	GLICOL 6		CH ₂ OH

Peso molecular 62,5 Ebullición 197º
Densidad 1,12

Preparación. — Se obtiene tratando un dihalógenoetano por una solución acuosa de CO₃K₂:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \mid & + \text{CO}_3\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ BrK} + \\ \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{I-2 dibromoetano} \end{array}$$

Propiedades. — El glicol es un líquido siruposo, incoloro, de sabor azucarado (como lo dice su nombre de glicol: glucos = dulce), soluble en agua y en alcohol en todas proporciones.

Por oxidación con O, 2 O, 3 O, 4 O, puede dar sucesivamente:

GLICERINA ∘ PROPANOTRIOL CH.OH
CH₂OH

Peso molecular	92,06	Densidad .	*			1,26
Fusión	170	Ebullición .				2900

La glicerina o glicerol existe, al estado de ésteres, en las grasas (véase cap. XXI). La fermentación alcohólica de la glucosa produce cierta cantidad de glicerina (página 163).

Preparación. — La glicerina se prepara:

- a) por saponificación de las grasas (ver cap. XXI);
- b) por fermentación de jugos azucarados en medio alcalino. La fermentación de la glucosa por la levadura de cerveza produce alrededor de 3 % de glicerina; adicionando un 50 % de sulfito neutro de sodio: SO₃Na₂ o carbonato de sodio: CO₃Na₂, la proporción de glicerol formado llega a 25 %. En Alemania durante la guerra 1914-1918, se prepararon 10.000 toneladas de glicerina con ese procedimiento.

Propiedades físicas. — La glicerina es un líquido incoloro, siruposo, de sabor dulce. Hierve a los 290º descomponiéndose parcialmente. La glicerina sólida funde a 17º, quedando luego en estado de sobrefusión hasta los —40º aproximadamente.

Es muy soluble en agua y en alcohol, insoluble en el éter.

Propiedades químicas. — 1) Glicerolatos. Por ser un alcohol, el glicerol reacciona con los metales (o sus hidróxidos) que reemplazan los H hidróxílicos; pero sólo los 2 H de los grupos: —CH₂OH son substituíbles. Los alcoholes obtenidos se llaman glicerolatos.

2) Deshidratación. Calentada en presencia de substancias deshidratantes, v. gr. SO₄HK, la glicerina pierde 2 moléculas de agua, transformándose en acroleína o propenal, líquido de olor acre e irritante,

3) Esterificación. Teniendo 3 funciones alcohol, la glicerina, al reaccionar con los ácidos, dará ésteres.

Con el NO₃H forma varios ésteres, de los cuales el más importante y conocido es la *trinitrina* o nitroglicerina, que debería llamarse "trinitrato de glicerilo":

De la nitroglicerina hablaremos con más detalles en otro lugar (cap. XXI).

Con los ácidos orgánicos superiores (ácidos: palmítico, oléico, esteárico, etc.), constituye los lípidos o grasas naturales.

Usos. — Fabricación de nitroglicerina, dinamita, explosivos; preparación de glicerofosfatos, jarabes, materias colorantes, etc.

Se encuentra en ciertos fresnos: Fraxinus ornus, fraxinus rotundifolia cuyo jugo desecado constituye el maná común, donde fué descubierto por Proust en 1806. El maná contiene 12 % de agua, 10-15 % de azúcar; 35-40 % de manitol, 40-45 % de materias nitrogenadas y minerales.

Para extraer el manitol del maná se coloca, en un balón, una cucharada de maná pulverizado; se agrega alcohol y se hace hervir suavemente durante 3 ó 4 minutos; se filtra en caliente sobre negro animal. El líquido filtrado deja depositar, por enfriamiento, unos cristales prismáticos, blancos y sedosos, de manitol.

El manitol usado como purgante para los niños, presenta cierto interés científico por sus relaciones con las glucosas (véase cap. XVII).

TIOALCOHOLES

M

Los tioalcoholes (del griego: theion = azufre) o tioles, o mercaptanes (del latín: mercurium captans) son alcoholes cuyo O ha sido reemplazado por un átomo de S.

Son ésteres ácidos del ácido sulfhídrico: SH2:

$$s < CH_2 - CH_3$$

Obtención. — Se pueden preparar catalíticamente haciendo pasar una mezcla de SH₂ y de vapor de alcohol sobre torina calentada a 300°.

$$\mathrm{SH_2} + \mathrm{CH_3} - \mathrm{CH_2OH} \rightarrow \mathrm{H_2O} + \mathrm{CH_3} - \mathrm{CH_2SH}$$

Propiedades. — Los tioles son l'quidos de olor nauseabundo, solubles en alcohol y en éter.

Por sus propiedades químicas son verdaderos alcoholes; el H del grupo sulfhidrílico —SH tiene carácter metálico más pronunciado que el H hidroxílico de los alcoholes; puede ser substituído, no sólo por metales alcalinos, sino también por metales pesados, y particularmente por el mercurio (de ahí el nombre de mercaptanes).

2 CH
$$_3$$
 — CH $_2$ SH + HgO \rightarrow H $_2$ O + (CH $_3$ — CH $_2$ S) $_2$ Hg etanotiolato de Hg

Los tioalcoholatos reciben el nombre de mercaptidos,

CAPÍTULO XIV

FERMENTACION

FERMENTACION ALCOHOLICA. — Podemos definirla: La transformación de las substancias azucaradas (glucosa, sacarosa) en etanol y en anhídrido carbónico, provocada por la acción de la levadura de cerveza.

Fermentación de una solución de glucosa o de sacarosa. — En un frasco de una capacidad de un litro colo-

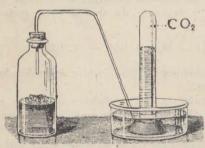


Fig. 33. — Fermentación alcohólica de la glucosa.

camos una solución de 30-40 grs. de glucosa en 400 cc. de agua; tomamos luego unos 10-15 grs. de levadura de cerveza fresca, la desleímos en un vaso de agua y la echamos en el frasco, al que adaptamos un tubo de desprendimiento (fig. 33). Pronto ob-

servamos la formación de burbujas gaseosas y de una espuma abundante, mientras se desprende un gas que va a llenar la probeta. Este gas apaga una vela encendida introducida en la probeta, y si lo hacemos pasar por el agua de cal forma un precipitado blanco; lo que nos dice que aquel gas es anhídrido carbónico.

Al cabo de una hora más o menos cesa el desprendimiento gaseoso; tomamos entonces el líquido del frasco, lo filtramos para separar la levadura y destilamos el filtrado, obteniendo así un líquido incoloro ¹. Si lo oxidamos con unos gramos de Cr₂O₇K₂ y un poco de SO₄H₂ percibimos un olor a frutas (etanal) y luego el olor picante del ácido acético.

En lugar de la solución de glucosa, podríamos emplear una solución de sacarosa (azúcar común), pero la operación requiere más tiempo, porque la sacarosa no es directamente fermentescible y debe ser previamente desdoblada por acción de la misma levadura en glucosa y fructosa, las cuales fermentan directamente.

Productos de la fermentación alcohólica. — Dijimos que la levadura descompone la glucosa en etanol y CO₂. En realidad sólo los 95 % de la glucosa dan alcohol y CO₂; la porción restante es transformada en glicerina, ácido succínico, alcoholes superiores, celulosa, materias grasas, etc.

LA FERMENTACION EN GENERAL

La fermentación alcohólica no es más que un caso particular, muy importante por cierto y típico, de toda una serie de fenómenos análogos, frecuentísimos en Quí-

^{1.} Calentando una porción de dicho líquido con el licor de Fehling, no se obtiene un precipitado rojo-jadrillo, como se podía obtener con el líquido antes de la fermentación.

mica Orgánica y particularmente en Química Biológica. De tales fenómenos podemos dar esta definición:

Definición. — Las fermentaciones son reacciones químicas, por las cuales ciertos compuestos orgánicos son transformados en otros, bajo la acción de microorganismos: bacterias o mohos, llamados fermentos, o de substancias extrañas denominadas diastasas o enzimas.

Las fermentaciones provocadas por la actividad de los microorganismos reciben el nombre de fermentaciones vitales; las que se producen en presencia de diastasas son fermentaciones diastásicas. 1

Ejemplos. — Entre las fermentaciones vitales podemos citar:

1) fermentación alcohólica:

Glucosa
$$\xrightarrow{\text{Hevadura}}$$
 Etanol + CO₂

2) fermentación láctica:

3) fermentación acética: (véase pág. 230).

4) fermentación butírica:

5) fermentación amoniacal:

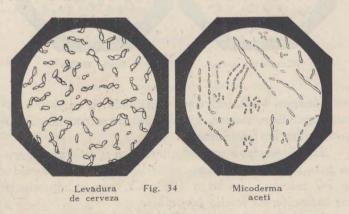
^{1.} En el presente capítulo se habla de varios cuerpos (glucosa, fructosa, sacarosa, maltosa, etc.) que sólo se verán en el cap. XVIII. Recomendamos, pues, estudiar, o siquiera repasar el presente capítulo desgués del XVIIº.

De las fermentaciones diastásicas, las más conocidas son las que tienen lugar en los procesos digestivos y que transforman los alimentos en substancias absorbibles, asimilables y utilizables por el organismo. Las principales diastasas digestivas son: la ptialina de la saliva, la pepsina y el lab-fermento de jugo gástrico, la tripsina, la esteapsina, la amilasa del jugo pancreático, la erepsina, la invertasa, la maltasa, la lactasa, del jugo intestinal.

(Acerca de esas diastasas y de su acción el alumno encontrará amplios detalles en el curso de Fisiología).

AGENTES DE LAS FERMENTACIONES. — Acabamos de ver que las fermentaciones vitales son producidas por microorganismos. Estos pertenecen a la clase de las bacterias o a la clase de los hongos.

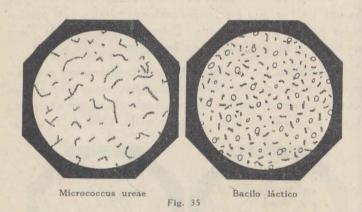
Bacterias. — Las bacterias, o microbios, son organismos vegetales desprovistos de clorófila, unicelulares. Son los más pequeños que se conocen, variando su tamaño entre 1 μ y 5 μ. Tienen forma determinada, fácil de observar



en el microscopio; de ahí su nombre de fermentos figurados: los de forma redondeada se designan con el nombre de micrococos (ej.: Micrococcus ureae, fig. 35); los alargados en bastoncillos rectos o de forma ovoide son los bacillos (ej.: Micoderma aceti y fermento láctico); los de forma encorvada o espiralada se llaman espirilos.

Se reproducen por segmentación y con una rapidez extraordinaria, cuando se hallan colocadas en un medio favorable, rico en materias nutritivas.

Son aerobias cuando obran solamente en contacto con el O libre del aire (ej.: micoderma aceti); son anaerobias si actúan sólo fuera del contacto del aire (ej.: bacillus amylobacter); son mixtas cuando son activas indiferentemente en presencia o en ausencia de aire; pero los productos de la fermentación serán distintos.



Hongos. — Algunos son pluricelulares, como los mohos: aspergillus, mucor, penicillium; otros son monocelulares, como las levaduras.

Las levaduras o saccharomyces, que constituyen el grupo más importante, están formadas por células ovoides de 5-7 micrones de largo (fig. 34), que se reproducen por brotación en medio favorable.

Las principales son la levadura de cerveza, saccharomyces cerevisiae, la levadura del pan, las levaduras que se encuentran sobre las uvas: saccharomyces ellipsoideus, s. apiculatus, s. pasteurianus. Son de vida mixta; anaerobia: desdoblan entonces la glucosa y las soluciones azucaradas en alcohol y CO₂; aerobia: en contacto con el aire descomponen enteramente la glucosa en CO₂ y H₂O.

Diastasas o enzimas. — Son substancias nitrogenadas segregadas por los organismos vivientes: vegetales o animales. Por ser solubles en agua, son llamadas a veces fermentos solubles.

Las diastasas son los verdaderos agentes de la fermentación; las bacterias y las levaduras actúan por las enzimas que segregan. La levadura de cerveza, por ejemplo, produce tres diastasas: la invertasa, que transforma la sacarosa en glucosa y fructosa; la maltasa que desdobla la maltosa en glucosa; la zimasa que descompone la glucosa en alcohol y CO₂. El "micoderma aceti" oxida el etanol mediante una enzima, la alcoholasa. El "micrococo" hidrata la urea por la ureasa.

En consecuencia podemos decir que todas las fermentaciones son diastásicas.

CLASES DE FERMENTACIONES. — Las fermentaciones pueden clasificarse:

- 1) según los compuestos resultantes. Así la fermentación alcohólica produce alcohol; las fermentaciones acética, butírica, láctica, cítrica, producen ácidos acético, butírico, láctico y cítrico respectivamente.
- 2) según las reacciones por las cuales los fermentos y las enzimas transforman las substancias fermentescibles. Las principales son:
- a) fermentaciones de oxidación: Ej.: fermentación acética:

b) fermentaciones de desdoblamiento. — Tales son la alcohólica y la láctica.

c) fermentaciones de hidratación. — El micrococo de la urea fija sobre ésta dos moléculas de agua.

$$CO \left\langle \begin{array}{c} NH_2 \\ NH_2 \end{array} \right\rangle \xrightarrow{\text{micrococcus ureae}} CO_3 \left\langle \begin{array}{c} NH_4 \\ NH_4 \end{array} \right\rangle$$

d) fermentaciones de hidrólisis, por fijación de agua con desdoblamiento:

A esa categoría pertenecen las fermentaciones digestivas.

ACCION DIASTASICA. — Berzelius había observado ya (1837) que las acciones de los fermentos presentan grandes analogías con las de los catalizadores minerales. Efectivamente, la acción diastásica y la acción catalítica, si bien diferentes bajo ciertos aspectos, tienen caracteres comunes que justifican el nombre de catalizadores bioquímicos dado a las diastasas por Effront. La propiedad principal de las diastasas, como de los catalizadores, es que existe una:

- 1) Desproporción enorme entre la cantidad de fermento o diastasa y los productos de la fermentación. El micrococo puede hidratar, en una hora, hasta 1.200 veces su peso de urea. El bacilo láctico produce hasta 15.000 veces su peso de ácido láctico. La invertasa es capaz de hidrolizar 200.000 partes de sacarosa y basta una parte de lab-fermento para coagular 500.000 partes de caseína de leche.
- 2) No se destruyen obrando, a pesar de una actividad tan considerable. La potencialidad de las diastasas, como la de los catalizadores, es casi infinita. Como dice Duclaux, las diastasas son "inmortales". Pero para las diastasas, como para los catalizadores hay venenos: son los antisépticos.
- 3) Antisépticos: Fluoruros, cloruro mercúrico, ácidos: cianhídrico, fórmico, benzoico, salicílico, el formol. los fenoles, el SO₂ el cloroformo, etc., que retardan y hasta paralizan la acción diastásica. Las bacterias y hongos son destruídos por los antisépticos; las diastasas, poco sensibles, son solamente retardadas en su actividad, raras veces destruídas.
- 4) La temperatura. Es también un factor importante. Los fermentos y diastasas, así como los catalizadores, tienen su máximum de actividad a una temperatura dada. Con la elevación de la temperatura la acción diastásica se acelera hasta una temperatura óptima, variable con las especies de fermentos y diastasas, comprendida entre los 25° y los 40°. A temperaturas superiores disminuye y finalmente se anula por destrucción de los fermentos (temperatura mortal: 60°-70°) o de las diastasas (temperatura mortal: 100° en solución; 150° en seco). El frío paraliza pero no destruye los fermentos.
- 5) El medio. La reacción del medio influye mucho sobre las fermentaciones. Algunas diastasas; pepsina, lab-fermento, lipasa gástrica, no obran sino en medio áci-

do; otras, como la tripsina, la erepsina necesitan un medio alcalino; por último, la esteapsina y algunas otras son indiferentes.

6) Influencia de los productos de la fermentación y de las substancias fermentescibles. — Cuando alcanzan cierta concentración, son tóxicos para los fermentos; así, el micoderma aceti se desarrolla en medio alcohólico; pero una proporción de alcohol superior a 13 % lo debilita y lo destruye. Asimismo la levadura sólo puede soportar concentraciones de alcohol inferiores a 15 % y no desdobla totalmente sino las soluciones de glucosa diluídas (con menos de 15 % de glucosa).

EVOLUCION DEL CONCEPTO DE FERMENTA-CION. — La fermentación alcohólica fué conocida desde la antigüedad más remota. Debe su nombre de fermentación a la efervescencia y la formación de espuma que la acompañan y que provienen del desprendimiento de CO₂. Fué sólo a fines del siglo XVIIIº cuando empezó a investigarse acerca de su naturaleza y proceso. Sin embargo

Van Helmont (1648), examinando la fermentación del mosto de uva, había comprobado ya que el "gas vinorum" era idéntico al que produce la acción del vinagre sobre el mármol.

Lavoisier (1789) demostró que los productos de la fermentación alcohólica eran alcohol y CO₂; que el fenómeno de la fermentación es idéntico a los fenómenos químicos, sometido a las mismas leyes cuantitativas y susceptible por consiguiente de ser expresado por una ecuación química:

Gay-Lussac (1815), confirma las conclusiones de Lavoisier y luego de establecer la fórmula del alcohol y de la glucosa, da a la fermentación alcohólica su expresión química:

 $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2 C_2H_6O + 2 CO_2$

Comprueba además que el mosto de vino, preparado y conservado fuera del contacto del aire, queda inalterado; que basta exponerlo al aire, siguiera unos breves instantes, para que empiece la fermentación.

Cagnard-Latour, Schwann y Kutzing (1835-1837) notan que el fermento (levadura) es un ser viviente que se reproduce por brotación y opinan que su acción sobre los azúcares se deriva probablemente de esa vegetación.

Liebig (1839) explica la fermentación con su teoría de la inestabilidad. Según él, el fermento es una substancia nitrogenada sumamente alterable e inestable; al actuar sobre ella el O del aire, las moléculas del fermento se desintegran y la energía liberada por esa descomposición es tal que se comunica a las substancias fermentescibles que se encuentran en contacto con el fermento, provocando su desdoblamiento.

Berzelius (1839) oponía la teoría de la catálisis afirmando que el fermento sólo obra por su presencia, como los catalizadores; que la fermentación no es sino un proceso catalítico, después del cual los fermentos quedan inalterados. Veinte años más tarde

Pasteur (1857), inicia sus investigaciones sobre la fermentación alcohólica y pronto asienta las bases de su teoría vitalista, demostrando:

que toda fermentación es provocada por un organismo viviente:

que la fermentación está íntimamente ligada a la vida de dicho organismo, empezando y terminando con ella: "No hay fermentación sin vida";

que la levadura vive y obra no solamente en contacto con el O del aire (aerobia), sino también al abrigo del aire (anaerobia);

que las fermentaciones acética, butírica, láctica y la fermentación de la urea se originan también en la acción de fermentos microbianos. Traube (1858) formula la hipótesis de que todas las fermentaciones producidas por los microorganismos tendrían su causa inmediata en la acción de diastasas o enzimas.

Berthelot (1860) da un comienzo de confirmación a esta hipótesis, cuando consigue aislar de la levadura una substancia que transforma la sacarosa en glucosa y fructosa; pero fracasa en sus tentativas para extraer la diastasa fermentativa.

Büchner (1897). Los hermanos Büchner finalmente, tratando la levadura fresca, lavada, triturada con arena y comprimida (50 y luego 100 atms.) logran separar un líquido amarillo-pardo, algo viscoso, completamente exento de células vivientes y que produce directamente ¹ la fermentación de la glucosa. Esta diastasa de fermentación ha sido llamada zimasa ². En 1900, Berthelot consiguió aislar otras levaduras.

Ha quedado así demostrado que los fermentos figurados: bacterias, hongos, levaduras, no actúan directamente sino por las substancias activas (diastasas o enzimas) que segregan, pudiendo afirmarse que todas las fermentaciones son diastásicas.

APLICACIONES DE LA FERMENTACION

INDUSTRIA DEL VINO. — El vino ³ es un líquido obtenido por la fermentación espontánea del mosto de uva fresca. Es una mezcla de muchas substancias disueltas en agua; según Ordonneau contiene más de 10 alcoholes diferentes (etanol, glicerol, etc.), más de 25 ácidos (tartárico, málico, acético, tánico, etc.), libres o combinados,

Aunque débil y lentamente: 40 veces más lentamente que la levadura.

^{2.} Del griego zume = fermento.

^{3.} La producción mundial de vinos alcanzó, en 1937/38, la cifra de 178.000.000 hectolitros.

15 éteres, aldehidos, materias grasas y albuminoideas, sales, azúcar, gomas. De todos estos cuerpos, el más importante es el etanol que se halla en una proporción variable de 7-16 %.

La vinificación es la serie de operaciones que tienen por objeto fabricar, mejorar y conservar los vinos. La vinificación de los vinos tintos comprende las siguientes fases:

- a) Prensado de la uva con prensas especiales o con los pies.
- b) Fermentación. El zumo de uva que contiene alrededor de 20-25 % de glucosa y fructosa pasa a las cubas de fermentación, de madera o de cemento armado, colocadas en bodegas cuya temperatura debe permanecer constante alrededor de 20°. Los fermentos (saccharomyces) que se encuentran en la película de los granos de uva producen la fermentación. A causa del desprendimiento abundante de CO_2 la fermentación se inicia muy tumultuosa; la ramazón, la película y otras substancias sólidas son llevadas a la superficie, donde forman una capa llamada sombrero: éste se debe mantener sumergido mediante un sombrerete agujereado, para evitar que los saccharomyces quemen el alcohol en su vida aerobia ($\rightarrow CO_2 + H_2O$) y que el micoderma aceti transforme el vino en vinagre. Al cabo de una semana, el burbujeo de CO_2 se detiene, el sombrero desciende y se deposita en el fondo de las cubas.
- c) Fermentación secundaria. El líquido se pasa de las cubas a unos toneles donde continúa la fermentación en forma muy lenta; luego los fermentos precipitan junto con tartratos de K y otros residuos orgánicos, formando la hez o borra.
- d) Clarificación o encolado. El vino se trasega en otros toneles donde se trata con clara de huevo (tres claras por Hl) o con sangre de buey fresca, o con gelatina (12 g por Hl). El tanino y el alcohol provocan la coagulación de dichas substancias que precipitan arrastrando consigo todas las materias que enturbian el vino. Finalmente el vino clarificado se vierte en toneles, previamente tratados por el SO₂ que destruye los fermentos.

El vino blanco. La película de la uva negra contiene oenocianina y oenolina, materias colorantes del vino; son insolubles en agua, pero solubles en alcohol que se forma en el curso de la fermentación; por eso, el zumo de uva, incoloro al principio, va coloreándose durante la fermentación. Los vinos blancos se obtienen generalmente con uvas blancas. Puede también prepararse con uvas negras eliminando la película y la semilla antes de la fermentación.

Los vinos espumantes naturales, de los cuales el más preciado es el Champagne, se obtienen por la fermentación en botella. El mosto fermentado, adicionado de azúcar cande (25 g por litro) y de levadura seleccionada, se embotella; el CO₂ producido por la fermentación queda disuelto en el vino bajo la presión de 5-6 atmósferas.

DESTILACION DEL VINO. — Coloquemos vino en el balón B (fig. 36) y calentemos suavemente. Los vapores que se desprenden del vino en ebullición se condensan en el refrigerante D y se recoge en E un líquido que es etanol. Efectivamente, haciéndolo reaccionar sobre la mezcla crómica, se forma un compuesto de olor a frutas, que reduce el licor de Fehling; es etanal. Oxidándolo más enérgicamente, se obtiene etanoico.

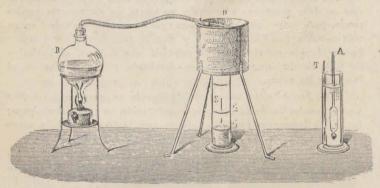


Fig. 36. — Determinación del grado alcohólico del vino.

DETERMINACION DEL GRADO ALCOHOLICO DEL VINO.

— Se usa el alambique de Salleron, representado en la figura 36.

Se vierte vino en la probeta E hasta la división 100 y se echa luego en el balón B. Se calienta recogiendo el destilado en la probeta E; cuando el volumen del líquido en E es igual a la mitad del vino empleado, se detiene la operación; todo el alcohol ha pasado a la probeta E. Se agrega entonces agua destilada, hasta llegar a la graduación 100. El alcohómetro de Gay-Lussac nos da, por simple lectura, el grado alcohólico del vino ensayado.

Pero el grado alcohólico leído corresponde a la temperatura de 15°; en el caso de que el termómetro T acuse una temperatura distinta debe hacerse una corrección; las tablas de Gay-Lussac dan el grado alcohólico correspondiente a cada temperatura.

INDUSTRIA DE LA CERVEZA. — La cerveza 1 es una bebida alcohólica, saturada de CO₂, que se obtiene por fermentación de una infusión de cebada germinada adicionada de lúpulo.

Su fabricación comprende cuatro operaciones:

a) Maltación o preparación de la malta. Los granos de cebada limpios se remojan y se hinchan absorbiendo agua. La cebada remojada se extiende por capas de 10-20 cm. de espesor en cuartos cuya temperatura se mantiene a 15°. La germinación empieza y en los gérmenes (fig. 37) se va desarrollando un fermento, el cual

segrega dos diastasas: la amilasa que transforma el almidón en dextrinas y la dextrinasa que desdobla las dextrinas en maltosa. A los ocho días se detiene la germinación y se deseca la cebada al aire libre, tostándola luego a la temperatura de 80°. La cebada tostada se muele; la harina gruesa obtenida se llama malta.

b) Sacarificación o braceado. A la malta colocada en recipientes de cobre de doble fondo se agrega agua caliente (70°), a razón de



Fig. 37. — Cebada germinada y lúpulo.

250 litros de agua por cien kilogramos de malta. Las diastasas sacarifican el almidón de la cebada y lo transforman en maltosa que se disuelve en el agua. Se filtra para separar los residuos de granos; el líquido filtrado se llama mosto.

- c) Lupulación. Consiste en hervir el mosto con lúpulo: 450 g de lúpulo por Hl de mosto. Las flores de lúpulo (fig. 37) segregan una resina amarillenta que comunica a la cerveza su sabor amargo y su aroma y contribuye a su conservación.
- d) Fermentación. El mosto lupulado después de pasar por aparatos de refrigeración es vertido en las cubas de fermentación.

^{1.} En 1937 la producción de cerveza fué le 222.000 hectolitros.

Se agrega levadura de cerveza, 300-400 g por Hl. La fermentación, que produce mucha espuma, puede hacerse a la temperatura de 20-25° (alta fermentación), o de 5-10°) baja fermentación); la primera es tumultuosa y rápida; la segunda dura una semana, poco más o menos, pero da una cerveza más aromática. Después de esta primera fermentación se trasega la cerveza a unos toneles de descanso donde acaba de fermentar. La cerveza terminada se embotella y se pausteriza.

La cantidad de alcohol contenido en las cervezas varía entre 4 y 7 %; en las cervezas inglesas llega hasta 9 %.

INDUSTRIA DEL ALCOHOL. El alcohol etílico es un producto industrial de suma importancia. Su elaboración encierra cuatro operaciones:

- 1) Preparación de los mostos o jugos fermentescibles. Solas la glucosa y la fructosa son directamente fermentescibles. Podemos, pues, dividir en tres clases las materias primas para la fabricación del alcohol:
- a) las que son directamente fermentescibles: zumo de uvas, zumo de frutas dulces, que contienen glucosa y fructosa.
- b) las que requieren una previa inversión: sacarosa, maltosa. Esa inversión que transforma esos disacáridos en glucosa y fructosa, puede conseguirse ya sea por acción de los ácidos muy diluídos y en caliente, ya por la acción de las diastasas (invertasa y maltasa) de la levadura. La más empleada, especialmente en nuestro país, es la melaza, residuo de la fabricación del azúcar.
- c) las que deben ser sacarificadas y luego invertidas: son las substancias amiláceas: almidón de maíz, de trigo, almidón de papas o chuño. El almidón de papa o los granos, triturados y macerados en agua caliente, son sometidos a la acción de la malta (ver pág. 175), la cual, mediante las dos diastasas que segrega, transforma el almidón en maltosa. (Sacarificación).

Almidón
$$\xrightarrow{nH_2O}$$
 Dextrinas $\xrightarrow{+nH_2O}$ Maltosa

Luego otro enzima, la maltasa, segregada por la levadura, desdobla la maltosa en dos moléculas de glucosa:

2) Fermentación de los mostos. — Es obra de la levadura que se agrega a los mostos: la zimasa, segregada por la levadura, descompone la glucosa y la fructosa en etanol y CO₂. La temperatura óptima es de 25°-30°.

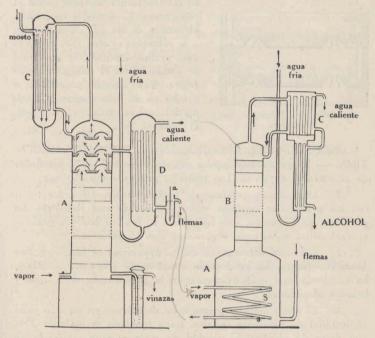


Fig. 38. - Fabricación del alcohol.

3) Destilación de los líquidos alcohólicos. — Para extraer el etanol contenido en los mostos fermentados, se procede a la destilación fraccionada (pág. 12) que se realiza industrialmente en unas columnas con bandejas o platillos de burbujeo (figs. 38 y 39); las bandejas desempeñan el mismo papel que las ampollas condensadoras del tubo de Le Bel y Henninger (fig. 4). Las fracciones más volátiles se condensan en el refrigerante D y constituyen las flemas; un alcoholímetro indica su riqueza alcohólica. Las fracciones más pesadas o vinazas descienden a las partes inferiores de la columna.

Las flemas contienen etanol (50 % aproximadamente), agua, aldehidos, éteres, ácidos, alcoholes (propanol, butanol, etc.) y

otras impurezas. Para eliminar estas substancias extrañas, se recurre a una nueva destilación fraccionada o rectificación.

4) Rectificación. — Las flemas calentadas en A por un serpentín de vapor, destilan y ascienden por la columna de bandejas

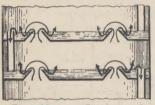


Fig. 39. — Bandejas de burbujeo.

B; las fracciones volátiles pasan al refrigerante C, donde se condensan alrededor de los 2/3, que vuelven a la columna; el otro 1/3, formado casi exclusivamente por el etanol se condensa en el refrigerante inferior. Las últimas porciones, o productos de cola contienen fuseloil del cual se extraen el propanol, el butanol, etc.

INDUSTRIA DEL ALCOHOL EN LA REPUBLICA ARGENTINA. — La producción media anual de alcohol oscila alrededor de 20.000.000 de litros. Las materias primas empleadas son:

- 1º Las melazas, residuos de la fabricación del azúcar; por eso los principales ingenios están dotados de una destilería. La provincia de Tucumán, que fué donde se fabricó por vez primera alcohol etílico en el país, cuenta hoy con 26 destilerías.
- 2º Los vinos defectuosos, en las provincias de Mendoza, San Juan, Río Negro. La producción anual es de 1.000.000 de litros. Es empleada casi exclusivamente en la preparación de grapas y bebidas alcohólicas.
- 3º El maíz, materia prima muy abundante en nuestro país: 10.000.000 de toneladas anuales. Cada tonelada de maíz da 250-300 litros de alcohol. El alcohol de maíz es muy empleado en Europa y en Estados Unidos como combustible y como carburante (mezclado con la nafta). Podría tener aquí la misma aplicación, si se abaratara su precio, todavía superior al de la nafta. La producción de alcohol de maíz alcanza 3.000.000 de litros anuales.

FERMENTOS SELECCIONADOS. — Son fermentos obtenidos por cultivo y cuidadosamente elegidos, aptos para provocar una fermentación racional en un medio favorable a su desarrollo.

Hay, por ejemplo, muchas especies de levaduras, cada una con sus caracteres propios y que influyen distintamente en los procesos fermentativos. Después de muchas observaciones y ensayos, el insigne Pasteur escribía en 1876: "El sabor y las cualidades del vino dependen, en gran parte, de la naturaleza y especie de las levaduras...".

La película de las uvas, en el período de maduración, está recubierta de una multitud de microorganismos: bacterias y levaduras. Entre las levaduras, hay algunas especies (Saccharomyces apiculatus, s. pastorianus, s. exiguus, etc.), que no producen mucho alcohol o son demasiado sensibles a la acción del calor, de los antisépticos, a la presencia de otros fermentos. De ahí la necesidad de la selección de las levaduras, para eliminar las débiles y conservar las vigorosas.

Las levaduras seleccionadas aceleran la fermentación, impidiendo las fermentaciones secundarias; muchas veces mejoran el aroma o "bouquet" del vino; resisten bien la acción de pequeñas dosis de antisépticos, que es necesario añadir al mosto para destruir las bacterias o fermentos nocivos.

El cultivo y la multiplicación de fermentos seleccionados se hace en medio azucarado, líquido o gelatinoso.

CAPÍTULO XV

ALDEHIDOS

GRUPO FUNCIONAL:

Los aldehidos son ALcoholes primarios DEsHIdrogenaDOs: son alcoholes primarios que han perdido 2 átomos de H.

La eliminación de esos 2 átomos de H puede conseguirse:

- 1) por deshidrogenación directa;
- por oxidación moderada, que viene a ser una deshidrogenación indirecta, ya que el O suministrado arranca 2 átomos de H del grupo alcohol primario:

 —CH₂OH para formar agua:

$$R-C \stackrel{H}{\leftarrow} H \xrightarrow{+ O} H_2O + R-C \stackrel{H}{\leftarrow} O$$

Nomenclatura de los aldehidos.

Los aldehidos se nombran reemplazando la terminación ol de los alcoholes por la desinencia al.

PREPARACION DE ALDEHIDOS. (Métodos generales). - Los aldehidos pueden obtenerse: 1) a partir de alcoholes primarios; 2) a partir de sales orgánicas de Ca o de Ba.

A partir de alcoholes primarios:

por oxidación moderada, la cual se consigue con oxidantes o con catalizadores.

$$egin{array}{lll} H & + O = egin{array}{lll} H & + O = H \\ CH_2OH & CHO \\ metanol & metanal \end{array} & + H_2O \\ \hline CH_3 & + O_2 = egin{array}{lll} CH_3 & + 2 H_2O \\ 2 & CH_2OH & 2 CHO \\ etanol & etanal \end{array} & + 2 H_2O \end{array}$$

II. A partir de sales orgánicas de Ca o de Ba. — Por destilación seca de una mezcla equimolecular de una sal orgánica de Ca con metanoato de Ca:

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & H \\
CO & O \\
\hline
CO & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CO & O \\
\hline
CO & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CO_3Ca + 2 & CH_3 \\
\hline
CH_3 & CHO
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CHO
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CHO
\end{array}$$

etanoato de Ca metanoato de Ca Lautien por reduccion de la acido organicos

PROPIEDADES FISICAS. — El primer aldehido Clasi (metanal) es gaseoso; los siguientes son líquidos, hasta C12, incoloros, de olor picante; su temperatura de ebullición es inferior a la del alcohol de origen. A partir de C₁₃ son sólidos e inodoros. Los primeros son solubles en el agua.

PROPIEDADES QUIMICAS. — Los aldehidos son cuerpos dotados de gran actividad química; se caracterizan por la facilidad de oxidación (siendo por lo tanto reductores), de hidrogenación, de condensación y de adición.

Oxidación y poder reductor. — Los aldehidos son muy oxidables, dando el ácido correspondiente. Para algunos (metanal, etanal) la fijación de O se realiza por el solo contacto con el aire, sobre todo en presencia de sales de Cromo, de Cobalto, de Manganeso:

Los aldehidos serán por lo tanto reductores enérgicos; efectivamente, reducen el licor de Fehling, el NO₃Ag amoniacal, etc. (véase: Reactivos, pág. 184).

Hidrogenación. — Los aldehidos reductores, son también fácilmente reducibles por el H. El H naciente y el H en presencia de catalizadores metálicos los transforman en alcoholes:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHO \end{array} + \begin{array}{c} H_2 \\ \longrightarrow \\ CH_2OH \end{array}$$

De lo que acabamos de decir se deduce que los aldehidos ocupan una posición intermediaria entre los alcoholes primarios y los ácidos:

$$R - CH_2OH \xrightarrow{-H_2} R - CHO \xrightarrow{+O} R - CO.OH$$
alcohol $+H_2$ aldehido $-O$ ácido

Condensación de aldehidos. Los aldehidos tienen gran tendencia a la condensación, la cual puede realizarse de 4 maneras: a) por polimerización, determinada por la presencia de SO₄H₂, Cl₂Zn, ClH, SO₂, algunas sales. Una de las 2 valencias que unen el C con el O del grupo aldehídico:

de otra molécula, formándose generalmente trímeros. Así, 3 moléculas de etanal dan:

Los trímeros así obtenidos son reversibles: calentados ligeramente con SO₄H₂, vuelven a dar las moléculas simples de aldehido.

b) por aldolización, o condensación de 2 moléculas de aldehido, de la que resultan compuestos que son al mismo tiempo aldehidos y alcoholes; han sido llamados aldoles. (Wurtz, 1872).

$$CH_3$$
— CH_0 —

Los aldoles son irreversibles.

- c) por crotonización, o deshidratación de un aldol, formándose el agua a expensas del OH alcohólico y de un H del —CH₂— vecino; se obtiene así un aldehido con doble ligadura: CH₃—CH.OH—CH₂—CHO CH₃—CH = CH—CHO + H₂O butanol-2 al
- d) por resinificación, en presencia de soluciones concentradas y calientes de bases alcalinas: HOK, HONa. Al calentar etanal con HOK concentrado, el líquido se vuelve amarillo, luego oscuro y se forma un precipitado que endurece por enfriamiento. La resinificación es una polimerización cuyo mecanismo se ignora.

Productos de adición. — Vimos que los hidrocarburos etilénicos daban productos de adición sobre la doble

ligadura. Análogamente, los aldehidos, que tienen un O unido al C por un doble enlace darán productos de adición sobre dicho enlace, que pasará a simple. Los aldehidos se unen por adición con:

a) los bisulfitos alcalinos, y el de NH₄, en solución acuosa concentrada (Bertagnini, 1853):

$$\begin{array}{c} CH_3 - C \stackrel{\textstyle H}{\stackrel{\textstyle \longleftarrow}{\stackrel{\textstyle \longleftarrow}{\stackrel{}}}} + SO_2 \stackrel{\textstyle \bigcirc OH}{\stackrel{\textstyle \longleftarrow}{\stackrel{\textstyle \longleftarrow}{\stackrel{}}}} CH_3 - CH \stackrel{\textstyle \bigcirc OH}{\stackrel{\textstyle \longleftarrow}{\stackrel{\textstyle \longleftarrow}{\stackrel{}}}} CH_3 - CH \stackrel{\textstyle \bigcirc OH}{\stackrel{\textstyle \longleftarrow}{\stackrel{\textstyle \longleftarrow}{\stackrel{}}}} CO_- SO_2Na \\ \text{etanal} \end{array}$$

b) el amoníaco disuelto en éter anhidro; los compuestos resultantes o "aldehidatos de NH₄" son cuerpos cristalinos blancos, solubles en agua, insolubles en éter.

$$CH_3$$
 — CHO + NH_3 — CH_3 — CH NH_2 etanalato de amonio

Por lo general, los aldehidatos de NH₄ se condensan como los aldehidos, formando trímeros de estructura cíclica.

REACTIVOS DE LOS ALDEHIDOS. — Sabemos que los aldehidos, ávidos de O, son poderosos reductores; esa propiedad permite reconocerlos. Efectivamente, reducen:

a) el nitrato de plata amoniacal, o solución de NO₃Ag a la cual se agrega NH₃ hasta desaparición del precipitado rojo-pardo que se forma al principio. Se echan unas gotas de aldehido y se calienta suavemente; el líquido ennegrece y se forma un espejo de plata sobre las paredes del recipiente.

Las reacciones pueden interpretarse así:

2 NO₃Ag + 2 HO NH₄
$$\longrightarrow$$
 2 NO₃ NH₄ + 2 HOAg
2 HOAg + $\begin{vmatrix} CH_3 & CH_3 \\ | & CHO \end{vmatrix}$ + H₂O + 2 Ag
CO.OH

^{1.} Esas combinaciones bisulfíticas no son derivados sulfonados y no deben escribirse por lo tanto: C—SO₃Na (con el S directamente unido al C) sino: C—O—SO₂Na (el S se une al C mediante el O).

b) el licor de Fehling, o solución alcalina de SO₄Cu
 y tartrato doble de K y Na (Sal de Seignette).

butanodioldioato de K y Na o tartrato doble de K y Na

El SO₄Cu reacciona con el HOK, dando hidróxido cúprico: (HO)₂Cu, soluble en la solución de tartrato sódico-potásico.

$$SO_4Cu + 2 HOK \longrightarrow SO_4K_2 + (HO)_2Cu$$

Echando unas gotas de etanal en dicho reactivo y calentando, el líquido, que es de color azul intenso, toma una coloración verde, luego anaranjada y finalmente rojoladrillo, siendo este color el del óxido cuproso formado, según la reacción:

2 (HO)₂Cu +
$$\stackrel{CH_3}{\mid}$$
 \longrightarrow 2 H₂O + $\stackrel{CH_3}{\mid}$ + Cu₂O CO.OH

La reducción es, a veces, tan enérgica que el Cu_2O es reducido a Cu metálico que se deposita en las paredes del tubo de ensayo (ver lámina N° 3-4).

c) la fucsina decolorada (Reacción de Schiff). Una solución de fucsina, de color rojo violáceo, previamente decolorada por el anhidrido sulfuroso (SO₂) o por el sulfito ácido de sodio: SO₃HNa, vuelve a recuperar su color cuando se le añaden algunas gotas de aldehido (v. lámina Nº 5).

ETANAL

CH₃

Peso molecular . . . 44,03 Densidad a 0° 0,801 Ebullición 21°

Sinonimia. — Acetaldehido, aldehido etílico.

PREPARACION. — I. Por oxidación del etanol, con la mezcla crómica.

$$Cr_2O_7K_2+4 SO_4H_2 \rightarrow (SO_4)_3Cr_2+SO_4K_2+4 H_2O+3 O$$

Una solución de bicromato potásico (3 partes) en agua (12 partes) se coloca en un balón (fig. 40). Se

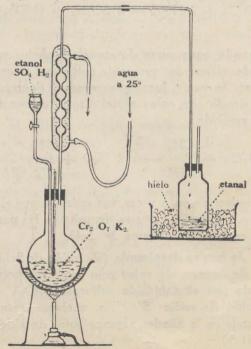


Fig. 40. - Preparación del etanal.

prepara luego una mezcla de etanol (1 parte) y SO₄H₂ concentrado (1 parte). La mezcla sulfúrico-alcohólica se vierte gota a gota mediante un tubo de bromo sobre la solución de Cr₂O₇K₂ del balón, suavemente calentado al bañomaría. La reacción, fuertemente exotérmica, produce: etanoico (p. de ebull.: 118°), acetal (p. de ebull.: 104°), etanol (p. de ebull.: 78°) y etanal (p. de ebull.: 21°). Un refrigerante de reflujo, enfriado con agua a 25°, condensa los vapores de etanoico, etanol, acetal que vuelven al balón; los vapores de etanal pasan y van a condensarse en un frasco sumergido en hielo.

II. Por hidratación del acetileno. — (Procedimiento industrial). En presencia de sales mercúricas, el etino fija agua. CH CH_3 $||| + H_2O \longrightarrow |$ CHO

PROPIEDADES FISICAS. — El etanal es un líquido incoloro, muy móvil, de olor sofocante y agradable (olor a manzanas).

Es soluble en agua, alcohol, éter. Temperatura de ebullición: 21º.

PROPIEDADES QUIMICAS. — Tiene todas las propiedades generales ya descriptas.

Por oxidación, da etanoico;

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{CHO} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} & = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{CO.OH} \end{array}$$

Por hidrogenación, produce etanol.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \mid \\ CHO \end{array} + H_2 = \begin{array}{c} CH_3 \\ \mid \\ CH_2OH \end{array}$$

Polimerización. — Tratando el etanal a la temperatura ordinaria con un poco de ClH o de Cl₂Zn anhidro, se obtiene el paraldehido, compuesto trímero (pág. 183); es un líquido soluble en agua; se solidifica a 12° y hierve a 124°.

Si se opera a temperaturas inferiores a 0°, se separan agujas blancas, insolubles en agua; el compuesto así obtenido, el metaldehido, se sublima a 115°. Según investigaciones recientes, el metaldehido sería un tetrámero o un exámero: (CH₃—CHO)₄, (CH₃—CHO)₆. Se usa como combustible bajo el nombre de "meta", o alcohol sólido.

Condensación — Resinificación — Productos de adición,

El etanal como los aldehidos tienden a condensarse: esta condensación se hará:

- a) por polimerización, determinada por la presencia de SO₄H₂, Cl₂Zn, HCl, SO₂, algunas sales. Se forman generalmente trímeros.
- b) por aldolización, o condensación de 2 moléculas de aldehido, conservando en mismo tiempo la función aldehido y alcohol. Estos cuerpos se llaman aldholes.
- c) por resinificación en presencia de soluciones concentradas y calientes de bases alcalinas: HOK, HONa. Al calentar etanal con HOK concentrado, el líquido se vuelve amarillo, luego oscuro y se forma un precipitado que endurece por enfriamiento.

Productos de adición. El etanal por medio del doble enlace del O con el C forma productos de adición.

Reactivos. Los reactivos del etanal son:

- a) el nitrato de plata amoniacal o solución de NO₃Ag a la cual se agrega NH₃ hasta desaparición del color rojo-pardo que se forma al principio. Se echan unas gotas de aldehido y se calienta suavemente; el líquido ennegrece y se forma un espejo de plata sobre las paredes del recipiente.
- b) el licor de Fehling, o solución alcalina de SO₄Cu y tartrato doble de K y Na (sal de Seignette).

Echando unas gotas de etanal en dicho reactivo y calentando, el líquido, que es de color azul intenso, toma una coloración verde, luego anaranjada y finalmente rojoladrillo, por el óxido cuproso formado.

c) la fucsina decolorada por anhidrido sulfuroso (SO₂) vuelve a recuperar su color cuando se le añade algunas gotas de aldehido. (Reacción de Schiff).

METANAL CHO

Peso molecular 30,01 Densidad gaseosa . . . 0,815 Ebullición —21°

Sinonimia: Formaldehido, Formol, Aldehido fórmico.

PREPARACION. — El metanal se prepara industrialmente:

I. Por oxidación catalítica del metanol, haciendo pasar una mezcla de vapores de metanol y de aire sobre cok o sobre torneaduras de cobre al rojo:

El producto gaseoso obtenido contiene 12-15 % de metanol; disuelto en agua, constituye el formol comercial.

PROPIEDADES. — El metanal es un gas de olor sofocante, muy soluble en agua; la solución al 40 % recibe el nombre de "formol"; se le agrega 12-15 % de metanol para evitar la polimerización. Se licúa a —21° y se solidifica a —92°.

Polimerización. — El metanal se polimeriza fácilmente:

a) el metanal gaseoso se transforma rápidamente y en frío en un trímero: trioximetileno, sólido que funde a 61°.

b) por acción del SO₄H₂ concentrado sobre el formol a 40 % se depositan unos copos blancos cristalinos constituídos por una mezcla de varios polímeros. Ese producto es el que se expende en el comercio en forma de pastillas y con distintos nombres: triformol, formalina, paraformol. Funde a 170°, regenerando el metanal; es empleado para la desinfección.

Con el amoníaco en solución, el metanal reacciona; calentando la solución a la H₂C temperatura de 100°, se evapora el H₂O, quedando unos cristales blancos de urotropina o exametileno-tetramina.

Dicho producto es usado en medicina como disolvente del ácido úrico; en la industria se emplea en la fabricación de resinas sintéticas.

Con otras substancias. — El metanal se condensa:

con los fenoles, formando la "bakelita"; con la urea, dando el "vidrio orgánico"; con la caseína, formando el "galalit".

Usos. — Desinfección; preparación de urotropina y derivados. Fabricación de materiales colorantes, de resinas, de bakelita, etc.

El lysoform, "el antiséptico moderno" es jabón formolado y alcoholizado.

La bakelita, descubierta por Bayer (1872), industrializada por el químico belga Bakeland, es una resina sintética que se obtiene calentando el fenol con el metanal, en presencia de un catalizador: soda cáustica, cloruro de zinc, amoníaco; según la temperatura, se forman:

- 1) la bakelita A, abajo de 100°; es viscosa, amarillenta, soluble en solventes orgánicos;
- la bakelita B, a 100° y en autoclave; es dura en frío, plástica en caliente y soluble en acetona.
- 3) la bakelita C, a temperaturas superiores a 100°. Es insoluble, dura y resiste bien el calor; es un excelente aislador. Los usos de la bakelita son muchos: papel bakelizado, placas, madera bakelizada, artefactos eléctricos (llaves, porta-lámparas), barnices, etc.

El galalit (de gala = leche, lithos = piedra) es una materia plástica, obtenida por condensación de la caseína de la leche con el metanal. Por adición de diversas materias colorantes, toma los más variados aspectos: mármol, marfil, etc.

Usos: fabricación de peines, boquillas, bolas de billar, discos, empuñaduras de bastones y de paraguas, etc.

El vidrio orgánico (llamado Prystal en Francia, Pollopas en Alemania), es una substancia dura, transparente, que se puede tornear, labrar, agujerear; insoluble en todos los líquidos y casi irrompible. Resulta de la condensación de la urea con el metanal en caliente y en presencia de un catalizador.

		C Cl ₃
	CLORAL	
		СНО

Peso molecular 147,4 Densidad 1,51 Ebullición 98º

PREPARACION. — El cloral o tricloroetanal se obtiene por acción prolongada del Cloro gaseoso sobre el etanol anhidro. Se forma primero etanal; luego en caliente y en presencia de SO₄H₂ el etanal pasa a cloral:

PROPIEDADES. — El cloral anhidro es un líquido incoloro, siruposo, de olor picante a frutas; hierve a 98°. Es soluble en alcohol y en éter. Los oxidantes lo transforman en ácido triclor-acético: CCl₃ — CO.OH. Con los álcalis en caliente da cloroformo y metanoato:

El hidrato de cloral. — El cloral anhidro forma con C.Cl₃ el agua una combinación cristalina, soluble en agua, que funde a 48°. Es el hidrato de cloral, OH cuya fórmula presenta el caso, muy raro, de 2 hidroxilos unidos al mismo átomo de Carbono. OH A la temperatura de 98° - 100° se disocia en cloral y agua; sus derivados se emplean en medicina como hipnóticos,

CAPÍTULO XVI

CETONAS

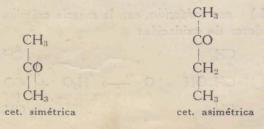
GRUPO FUNCIONAL: __CO__

Las cetonas son alcoholes secundarios deshidrogenados.

Como en el caso de los aldehidos, la deshidrogenación se logra:

- 1) por deshidrogenación directa;
- 2) por oxidación o deshidrogenación indirecta.

Cetonas simétricas y asimétricas. — Las cetonas son simétricas o asimétricas según que los 2 radicales alquílicos unidos al — CO — sean iguales o distintos:



Nomenclatura. — 1º Las cetonas se nombran cambiando la terminación ol del alcohol en ona;

- 2º A partir de C₅ se debe indicar el número del Carbono que lleva la función "cetona";
- 3º Cuando la función cetona se repite, se anteponen los prefijos: di, tri, etc., marcando los números de los C cetónicos.

PREPARACION DE CETONAS. — (Métodos generales). Las cetonas se obtienen por métodos análogos a los de obtención de aldehidos.

I. A partir de alcoholes secundarios:

a) por deshidrogenación catalítica, en presencia de metales divididos:

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 \\ | & | & \\ CH.OH & \longrightarrow & CO & + & H_2 \\ | & & | & \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

b) por oxidación, con la mezcla crómica o con catalizadores de oxidación:

II. Por destilación seca de sales orgánicas de Ca o de Ba, exceptuando el metanoato. Con una sal se obtiene una cetona simétrica; con dos sales una cetona asimétrica:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|}\hline CH_3 & \longrightarrow & CO_3Ca & + & CH_3 \\ \hline CO_2O_3 & \longrightarrow & CO_3Ca & + & CO_3Ca \\ \hline CO_3Ca_3 & \longrightarrow & CO_3Ca_3 & + & CO_3Ca_3 \\ \hline CO_3Ca_3 & \longrightarrow & CO_3Ca_3 \\ \hline$$

PROPIEDADES GENERALES. — Las cetonas, desde la propanona hasta la decanona (C_{10}) son líquidos volátiles y aromáticos. A partir de C_{11} son sólidas e inodoras. Las primeras son solubles en agua. La densidad es siempre menor que la del agua y el punto de ebullición inferior al del alcohol correspondiente.

La actividad química de las cetonas es muy parecida a la de los aldehidos.

Oxidación. — Las cetonas son poco sensibles a la acción de los oxidantes débiles; los oxidantes fuertes (MnO₄K, NO₃H) en cambio las oxidan con ruptura de la cadena a la altura del grupo — CO — y formación de dos ácidos; recuérdese que la oxidación de un aldehido producía un ácido sólo.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ + 3 \text{ O}_2 \\ \longrightarrow 2 \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CO.OH} \end{array} + 2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO.OH} \\ \text{2 CH}_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{propanona} \\ \text{propanona} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{metanoico} \\ \text{etanoico} \end{array}$$

En el caso de las cetonas asimétricas, el grupo: -COqueda generalmente unido al radical más corto (Regla de Popoff):

Hidrogenación. — El H naciente y el H molecular en presencia de catalizadores transforman las cetonas en alcoholes secundarios:

Condensación. — Las acetonas no se polimerizan como los aldehidos. Pero, en presencia de: ClH, SO₄H₂, Cl₂Zn, agua de cal, se condensan fácilmente con eliminación de agua dando cetonas con dobles enlaces o cetonas cíclicas.

Productos de adición. — Los aldehidos dan productos de adición sobre el doble enlace que une el C aldehídico con un átomo de O; del mismo modo, las cetonas que tienen el grupo: C = O, en el cual el C está unido al O por 2 ligaduras, se combinarán por adición:

a) con los bisulfitos alcalinos, formando compuestos cristalizados:

$$CH_{3} - C - CH_{3} + SO_{2} < OH \longrightarrow CH_{3} - C.OH - CH_{3}$$

$$O - SO_{2} Na$$
propanona-bisulfito de Na

b) con el amoníaco, resultando productos complejos, llamados "cetonaminas" y "cetoniminas".

	CH ₃
PROPANONA	co
	CH ₃
Peso molecular 58,05 Densidad a 0°	0.792

Sinonimia: Acetona.

PREPARACION. — Se obtiene por uno de los métodos indicados más arriba. Industrialmente se prepara:

- I. Por destilación de la madera: véase cap. XIX.
- II. Por destilación seca (pirogenación) del etanoato de Ca. Se calienta etanoato de Ca en una retorta de tierra refractaria hasta la temperatura de unos 600°; los vapores de acetona van a condensarse en un balón enfriado (fig. 41).

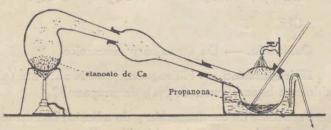


Fig. 41. - Preparación de la propanona.

$$\begin{array}{c}
CH_3 \longrightarrow CO.O \\
CH_3 \longrightarrow CO.O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CO.O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CO.O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CO.O
\end{array}$$

III. Por fermentación del almidón, bajo la acción de un fermento especial, el "Bacillus macerans"; se forma CO₂, H₂, etanol y propanona.

La propanona pura se prepara tratando la propanona comercial con bisulfito sódico; el compuesto cristalizado:

PROPIEDADES. — La acetona es un líquido incoloro, móvil, olor etéreo; es soluble en agua en todas proporciones. Es un poderoso disolvente de substancias orgánicas: grasas, aceites, resinas, acetileno, nitrocelulosa, acetato de celulosa.

Químicamente, goza de las propiedades generales ya indicadas en las páginas anteriores.

Combustión. — La propanona arde fácilmente con llama azul, produciendo CO₂ y H₂O.

$$CH_3$$
 CO + $4 O_2$ \longrightarrow $3 CO_2$ + $3 H_2O$
 CH_3

Oxidación. — Da etanoico y metanoico

Hidrogenación. — Hidrogenada con H naciente (obtenido con la amalgama de Na) da propanol-2.

Productos de condensación y de adición: Las cetonas no se polimerizan como los aldehidos. Pero en presencia

de: HCl, SO₄H₂, Cl₂Zn, agua de cal, se condensan fácilmente con eliminación de agua dando cetonas con dobles enlaces o cetonas cíclicas.

Las cetonas dan productos de adición sobre el doble enlace que une el C aldehídico con un átomo de O.

REACTIVOS. — La propanona se puede reconocer:

- a) por la reacción de Lieben, o reacción del yodoformo. A una solución ¹ de I en IK, alcalinizada con HOK, se agregan unas gotas de acetona; el líquido se enturbia formándose un precipitado amarillento de yodoformo con olor característico.
- b) por la reacción de Legal. A una solución de nitroprusiato sódico (al 10%) se añaden unas gotas de propanona y luego se alcaliniza con unas gotas de HONa. El líquido toma una coloración roja muy intensa (ver lámina Nº 14).

Aplicaciones. — Como disolvente. Preparación del cloroformo, del yodoformo, etc.

^{1.} Llamada "yodo-yodurada".

CAPÍTULO XVII

GLUCIDOS

(ANTIG.: HIDRATOS DE CARBONO)

CONSTITUCION. — Los glúcidos son compuestos:

1) formados por C, H, O, siendo la proporción entre el H y el O igual a la proporción en que dichos elementos se combinan para dar agua.

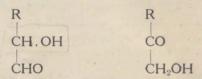
Responden a la fórmula general:

CmH₂nOn o Cm(H₂O)n

Por esta razón, los cuerpos que hoy llamamos "glúcidos" se denominaban antiguamente "hidratos de Carbono".

2) que tienen varias funciones "alcohol" juntamente con una función "aldehido" o "cetona", vecina.

Las funciones aldehido-alcohol o cetona-alcohol deben ser vecinas; además las funciones cetona-alcohol deben encontrarse en el extremo de la cadena:



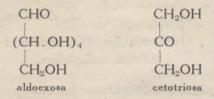
3) también se incluyen en el grupo de los glúcidos todos aquellos cuerpos que, por hidrólisis, originan substancias que presentan los dos caracteres anteriores.

Tales son el almidón, la celulosa, el azúcar, la goma arábiga, etc.

CLASIFICACION. — Los glúcidos se dividen en dos grupos: osas y ósidos.

- I. Osas o Glucosas. Son glúcidos no hidrolizables y reductores. Se subdividen en dos clases:
 - a) aldosas, o glucosas con función aldehido;
 - b) cetosas, o glucosas con función cetona.

Para indicar el número de Carbonos de la molécula, se intercalan partículas: tri—, tetra—... entre el prefijo aldo (o ceto) y la terminación osa. Ejemplos:



- II. Osidos. Son los glúcidos que se desdoblan por hidrólisis en una o varias moléculas de "osas". Se subdividen en 2 clases:
- a) holósidos, cuando, al desdoblarse, producen solamente osas;
- b) heterósidos, si la hidrólisis los descompone en 'osas' y otras substancias no glucídicas.

Ejemplos de holósidos: la sacarosa, el almidón, la dextrina.

Ejemplos de heterósidos: el tanino, la amigdalina; la hidrólisis de esta última da: glucosa (2 mols.), ácido cianhídrico, aldehido benzoico.

En el cuadro siguiente indicamos la clasificación y la nomenclatura oficial y antigua (entre paréntesis) de los glúcidos.

GLUCIDOS

(Hidratos de Carbono)

OSAS (monosacáridos)	Aldosas. Cetosas.	Ej.: Aldoexosa o glucosa. Ej.: Cetoexosa o fructosa.
OSIDOS (Azúcares hidrolizables)	Holósidos	diholósidos (disacáridos): Sacarosa, lactosa, maltosa. poliholósidos (polisacáridos): Almidón, celulosa, dextrinas.
		(Glucósidos): Tanino, amigdalina.

En las páginas subsiguientes haremos un breve estudio de:

- I. Las osas. Propiedades generales. Glucosa.
- II. Los diholósidos. Generalidades. Sacarosa.
- III. Los poliholósidos. Almidón. Celulosa.
- IV. Los heterósidos o Glucósidos.

I. OSAS (Monosacáridos)

Las aldoexosas y cetoexosas forman el grupo más importante de las osas. Unas y otras tienen la misma fórmula bruta:

C6H12O6

PROPIEDADES GENERALES DE LAS OSAS. — Las aldosas y cetosas son substancias de funciones mixtas: alcohol-aldehido, alcohol-cetona; lo que hace prever que participarán de las propiedades de ambas funciones. Efectivamente:

Por sus funciones alcohol, las osas:

- a) dan ésteres, al combinarse con los ácidos y con los anhídridos. Como la esterificación completa introduce 5 grupos alquílicos, se deduce que las osas tienen 5 grupos alcohol.
- b) dan glucosatos, fructosatos, al reaccionar con las bases alcalinas o alcalino-térreas.

Por su función aldehido o cetona, las glucosas:

- a) se hidrogenan fácilmente mediante el H naciente o el H molecular catalítico, dando exanoexoles o exitas: manita, sorbita (véase: manitol).
- b) se oxidan como los aldehidos y las cetonas, formando ácidos: monoácidos y diácidos.
- c) son reductoras. Las aldosas reducen el licor de Fehling y el nitrato de plata amoniacal en caliente, con formación de Cu₂O y de Ag metálica respectivamente. Las cetosas, aunque no poseen el grupo reductor aldehídico, son también reductoras, atribuyéndose dicho poder a la proximidad de la función alcohol.

Fermentación. — En el cap. XIV ha sido estudiada la fermentación alcohólica de la glucosa. Las demás osas naturales: galactosa, fructosa, manosa, son también fermentescibles; los productos de la fermentación son siempre: etanol y CO₂:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2 CH_3 - CH_2OH + 2 CO_2$$

Caracteres bioquímicos y nociones sobre su síntesis natural (véase cap. XXXI).

Fórmulas de constitución. Isomería óptica.

 De las aldoexosas. La fórmula semi-desarrollada común a todas las aldoexosas es:

En esa fórmula figuran 4 Carbonos asimétricos: 2° , 3° , 4° , 5° . Por consiguiente, deben existir $2^4=16$ aldoexosas isómeras o enantiomórficas: 8 que desvían la luz polarizada a la derecha (dextrógiras) y 8 que la desvían a la izquierda (levógiras). Hay además 8 racémicas desdoblables.

De todas esas aldoexosas posibles, tres se encuentran en la naturaleza, siendo las 3 dextrógiras; son la d-glucosa, la d-galactosa y la d-manosa:

2) De las cetoexosas. Tienen todas la siguiente fórmula semidesarrollada:

Por tener 3 Carbonos asimétricos: 2º, 3º, 4º, son posibles 2³ = 8 formas isómeras ópticamente activas: 4 dextrógiras y 4 levógiras, además de las 4 formas racémicas.

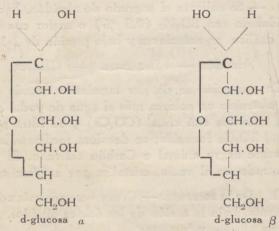
En la naturaleza existe una sola cetoexosa y es levógira; es la fructosa, o levulosa, o azúcar de frutas:

fructosa o levulosa

Mutarrotación. Fórmulas oxídicas.

El poder rotatorio de las osas presenta una anomalía. Tomemos, por ejemplo, una solución recién preparada de glucosa; observada con el polarímetro, da: $[a]_{0} = +109^{\circ}$. Después de unas 20 horas, el ángulo de rotación de la misma solución es $[a]_{0} = +52^{\circ}.5$.

El estudio de la variación del poder rotatorio (mutarrotación) y de otras particularidades notadas en las glucosas sugirieron a Tollens y a Haworth la idea de una estructura especial de las osas; las fórmulas oxídicas propuestas por dichos sabios, y confirmadas experimentalmente por el mismo Haworth últimamente, demuestran una constitución heterocíclica. En estas fórmulas aparece un nuevo C asimétrico (el nº 1) lo que trae como consecuencia la existencia de 2 nuevos isómeros activos; éstos han sido aislados por Tanret y son ambos dextrógiros; se designan con las letras α y β:



El poder rotatorio de la glucosa a es $[a]_D = + 113^\circ,4$; el de la glucosa β es $[a]_D = + 19^\circ$; la solución fresca de glucosa contiene mucha glucosa a; luego ésta se transforma parcialmente en glucosa β ; la mezcla de ambas formas en equilibrio: $a \rightleftharpoons \beta$ tiene un poder rotatorio de $[a]_D = + 52^\circ,5$.

Las demás osas tienen también fórmulas oxídicas.

En presencia de los reductores, oxidantes y demás reactivos, las formas oxídicas se transforman en las aldehídicas o cetónicas.

GLUCOSA

 $C_6H_{12}O_6$

CHO-(CH.OH)₄-CH₂OH

Peso molecular 180,1 Fusión . 146° $[a]_D = +52°,5$

Sinonimia: Exano-pentol-al, Dextrosa, Azúcar de uva.

Estado natural. — Se encuentra en la uva madura, en la miel, en las frutas dulces (ciruelas, higos, etc.). Existe también en la orina de los diabéticos, en los músculos, en el hígado.

PREPARACION. — La glucosa se obtiene por hidrólisis:

I. Del almidón (generalmente: fécula o almidón de papa). — Se calienta el engrudo de almidón, ligeramente acidulado con SO_4H_2 (0,3 %) o mejor con ClH, o ácido oxálico, en autoclaves y bajo presión de 2-3 atms.:

Almidón —→ Dextrinas —→ Glucosa

La operación se da por terminada cuando el producto obtenido no colorea más el agua de yodo. Se neutraliza entonces con creta (CO₃Ca) y se filtra para separar el SO₄Ca formado; se decolora mediante la filtración sobre negro animal o Carbón activado. El jarabe, concentrado en el vacío, cristaliza por enfriamiento.

II. De la sacarosa. — Como veremos más adelante, la sacarosa, bajo la acción de los ácidos diluídos, se desdobla en glucosa y fructosa:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$
 acid. $\longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ sacarosa glucosa fructosa

Terminada la hidrólisis, se agrega cal, formándose glucosato y fructosato de Ca; como el fructosato de Ca es insoluble, basta filtrar para separar el glucosato, que una corriente de CO₂ descompone en CO₃Ca y glucosa.

PROPIEDADES. — Físicas. La glucosa cristaliza en pequeños cristales blancos, con una mol. de agua; es inodora y de sabor dulce. Soluble en agua y en alcohol., Calentada suavemente, pierde su agua de cristalización a los 86° y luego funde a 146°.

La glucosa natural es dextrógira: $[\alpha]_D = +52^{\circ}5$.

Químicas. — a) Acción de los álcalis. La glucosa, calentada con una solución de HONa o de HOK, se vuelve amarilla, luego parda, resinificándosé.

b) Poder reductor. La glucosa reduce:

el licor de Fehling en caliente, precipitando óxido cuproso. Esta reacción permite dosificar la glucosa;

el nitrato de plata amoniacal, formando el espejo de plata. De ahí el empleo de la glucosa para el plateado de los espejos:

$$\begin{array}{c|c} \text{CH}_2\text{OH} & \text{CH}_2\text{OH} \\ \hline (\text{CH}.\text{OH})_4 + 2 \text{ HOAg} \rightarrow (\text{CH}.\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ Ag} \\ \hline \text{CHO} & \text{CO.OH} \\ \text{glucosa} & \text{ác. glucónico} \end{array}$$

c) Fermentación. Las levaduras de cerveza desdoblan la glucosa en etanol y anhídrido carbónico. (Véase página 162).

OSAS DIVERSAS. — La fructosa ¹, o levulosa, o azúcar de frutas, se obtiene por hidrólisis de la sacarosa; ésta, como sabemos, se desdobla en glucosa y fructosa.

La fructosa natural es levógira: $[a]_D = -92^\circ$.

La galactosa resulta de la hidrólisis de la lactosa o azúcar de leche:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$
 acid. $\longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ galactosa galactosa

^{1.} La fructosa es levógira; de ahí el nombre de Levulosa; pero, como hay también una levulosa dextrógira, juzgamos más conveniente el nombre de fructosa que tiene además la ventaja de señalar el origen de aquella osa.

II. DIHOLOSIDOS (Disacáridos)

CONSTITUCION – CLASIFICACION. — Los diholósidos resultan de la condensación de 2 moléculas de osas con eliminación de una molécula de agua.

Se dividen en:

1) diholósidos reductores: son aquellos en los cuales las 2 mols. de osas se han unido por el C aldehídico (o cetónico) de una y un C alcohólico de la otra; de esa manera queda un grupo reductor libre que puede precipitar Cu₂O del licor de Fehling.

Ejemplos: la lactosa, la maltosa.

2) diholósidos no-reductores: son aquellos en los cuales las 2 mols. de osas se unen por sus Carbonos aldehídicos o cetónicos, de manera que los grupos reductores desaparecen. No tienen acción sobre el licor de Fehling.

Ejemplo: la sacarosa.

Los principales diholósidos son:

la sacarosa, o azúcar de caña o de remolacha:

la lactosa, o azúcar de leche.

la maltosa, o azúcar de malta.

PROPIEDADES GENERALES. — Las tres más interesantes son:

Poder reductor. — Según queda dicho, falta en algunos, v. gr. en la sacarosa. La maltosa y la lactosa, en cambio, reducen el licor de Fehling y el nitrato de Ag.

Hidrólisis. — Calentados con ácidos minerales (SO₄H₂, ClH) diluídos o sometidos a la acción de ciertas diastasas, los diholósidos fijan una mol. de agua dando 2 mols. de osas generalmente diferentes:

Sacarosa H_2O acid. \longrightarrow d-glucosa + fructosa Maltosa H_2O ,, \longrightarrow d-glucosa + d-glucosa + d-glucosa + d-glucosa + d-glucosa

Fermentación. — Los diholósidos no fermentan directamente. Pero previamente hidrolizados por ácidos o por los mismos fermentos, sufren la fermentación.

Pasemos ahora a estudiar el principal diholósido, la sacarosa.

SACAROSA

 $C_{12}H_{22}O_{11}$

Peso molecular . . . 342,17 Fusión 160° $[\alpha]_{\rm D} = \ + \ 66°5$

Sinonimia: Azúcar de caña, azúcar de remolacha.

Estado natural. — Se halla: en la caña (15-20 %); en la remolacha azucarera (10-16 %); en el maíz, en el sorgo, en la banana, y en otras muchas plantas.

FABRICACION DEL AZUCAR. — (Véase más adelante).

PROPIEDADES DE LA SACAROSA. — Físicas. La sacarosa cristaliza en cristales monoclínicos; cuando los cristales son grandes e incoloros, recibe el nombre de azúcar cande. Se obtiene éste concentrando por el calor una solución acuosa de azúcar y dejándola enfriar en un recipiente metálico en el cual se han tendido hilos; los cristales se forman sobre los hilos.

Es soluble en agua: 2 kg. en 1 litro a 20° ; 5 kg. en 1 litro a 100° . Las soluciones acuosas de sacarosa son dextrógiras: $[a]_{0} = +66^{\circ}$,5.

Químicas. — 1) Acción del calor. Calentada a los 160°, la sacarosa funde; el líquido obtenido da, por enfriamiento, una masa vítrea amarillenta, vulgarmente llamada "caramelo".

A los 200°, pierde agua y se carameliza, adquiriendo sabor amargo; a mayor temperatura, se carboniza, dando carbono poroso muy puro.

- 2) No es reductora. No reduce el licor de Fehling, ni el nitrato de Ag.
- 3) Inversión de la sacarosa. La sacarosa sufre un desdoblamiento bajo la acción de:

ácidos minerales muy diluídos y en caliente;

ciertas diastasas: invertasa de la levadura de cerveza, emulsina de las almendras amargas.

Los productos de esa hidrólisis son: d-glucosa y fructosa:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$
 acid. $\longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ sacarosa d-glucosa d-fructosa

La mezcla de d-glucosa y de fructosa así obtenida es levógira: $[\alpha]_0 = -19^{\circ}$,7. Por ese mótivo recibe el nombre de azúcar invertido. En efecto:

la sacarosa es dextrógira:
$$[\alpha]_D = +66^{\circ},5$$
. la d-glucosa es dextrógira: $[\alpha]_D = +52^{\circ},5$. la fructosa es levógira: $[\alpha]_D = -92^{\circ}$.

Ahora bien, el poder rotatorio izquierdo de la fructosa es mayor en valor absoluto que el poder rotatorio derecho de la d-glucosa; por consiguiente, el poder rotatorio de la mezcla (d-glucosa y fructosa) será levógiro:

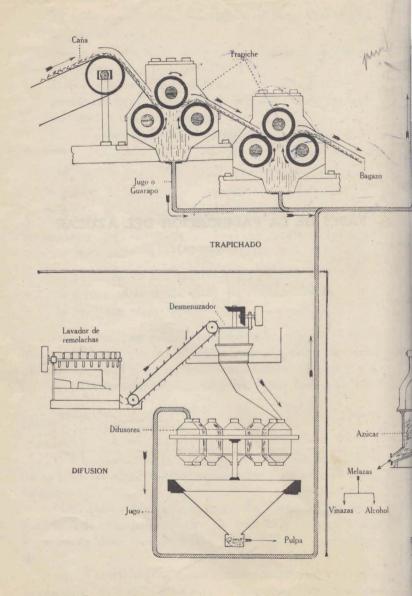
$$[\alpha]_{p} = \frac{del\ az\'{u}car}{invertido} \frac{(-92°) + (+52°,5)}{2} = \frac{-39°,5}{2} = -19°,7$$

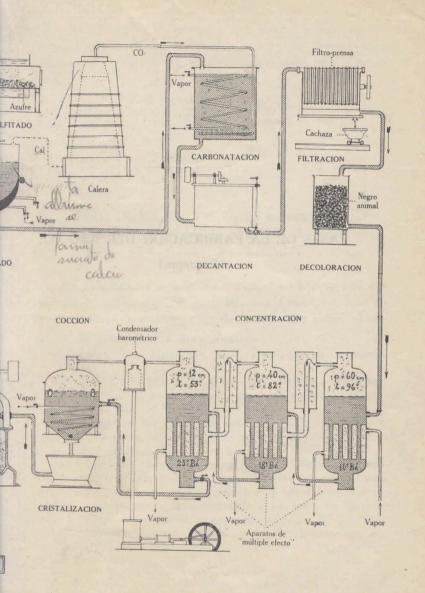
Por lo tanto, en la hidrólisis, la sacarosa ha sufrido un cambio de signo óptico, una *inversión* en su poder rotatorio.

Naturalmente, el azúcar invertido, formado por osas, tendrá todas las propiedades de aquéllas: reducción del licor de Fehling, resinificación por los álcalis concentrados, etc.

4) Fermentación. La sacarosa no es directamente fermentescible por la levadura de cerveza. Pero ésta se-

FASES DE LA FABRICACION DEL AZUCAR (Esquema)





FASES DE LA FABRICACION DEL AZUCAR (Esquema)

grega una diastasa, la *invertasa*, que desdobla la sacarosa en glucosa y fructosa, las cuales fermentan directamente por acción de la *zimasa*, también segregada por la levadura.

$$\begin{array}{c|c} C_{12}H_{22}O_{11} & \xrightarrow{+ \text{ invertasa}} & C_6H_{12}O_6 & + C_6H_{12}O_6 \\ \hline C_6H_{12}O_6 & & \text{ glucosa} \\ \hline C_6H_{12}O_6 & & & \text{ } \\ \hline C_6H_{12}O_6 & & & \\ \hline C_6H_{12}O_6 & & & \text{ } \\ \hline C_6H_{12}O_6 & & & \text{ } \\ \hline C_6H_{12}O_6 & & & \text{ } \\ \hline C_6H_{12}O_6 & & & & & \text{ } \\ \hline C_6H_{12}O_6 & & & & & & \\ \hline C_6H_{12}O_6 & & & & & & \\ \hline C_6H_{12}O_6 & & & & & & \\ \hline C_6H_{12}O_6 & & & & \\ \hline C_6H_{12}O$$

OTROS DIHOLOSIDOS. — La lactosa, o azúcar de leche. Es muy poco soluble en agua fría. Es dextrógira: $[\alpha]_D + 55^\circ$,3. Es reductora. Por hidrólisis da glucosa y galactosa.

La maltosa, o azúcar de malta. Se obtiene por acción de la amilasa y de la dextrinasa (diastasas que se desarrollan en la germinación de la cebada) sobre el engrudo de almidón. Es muy dextrógira: $[a]_D = +136^\circ$. Es reductora. Por hidrólisis da 2 moléculas de glucosa.

FABRICACION DEL AZUCAR. — La sacarosa se encuentra principalmente en la caña azucarera y en la remolacha, en proporciones variables: 10-20 %.

- I. Extracción del azúcar de caña. La caña, cosechada antes de la floración, se pela, se despunta y se corta en pedacitos. Se la somete entonces al
- a) Trapichado haciéndola pasar entre 3 cilindros horizontales huecos, interiormente calentados con vapor de agua; después de pasar así por varios trapiches, la caña queda aplastada y exprimida, obteniéndose el jugo azucarado o guarapo y la parte fibrosa o bagazo que se utiliza como combustible.
- b) Sulfitado. El jugo de caña contiene fermentos, que hay que eliminar; esto se consigue tratando el jugo con una corriente de anhídrido sulfuroso: SO₂. 1

I. En algunos ingenios modernos se reemplaza el SO_2 por la "rongalita" o metanal-hidrosulfito sódico: $H \subset OH \subset OH$ O—SO. Na

- c) Encalado o defecación. El guarapo sulfitado contiene diversas impurezas: albúminas, gomas, sales, ácidos orgánicos, etc. Para quitar estas substancias extrañas, se pasa el jugo a unas calderas de doble fondo, llamadas defecadoras, en las cuales es calentado con vapor a 60º primero, luego a 95º, mientras se le añade una lechada de cal, que neutraliza los "ácidos, desdobla y precipita las albúminas y las gomas; el exceso de cal forma, con la sacarosa, sucrato de calcio.
- d) Carbonatación y decantación. El jugo encalado, calentado en cubas, se trata por una corriente de anhídrido carbónico: CO₂, para eliminar el exceso de cal:

$$(HO)_2Ca + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_3Ca$$

y transformar el sucrato de Ca en sacarosa y CO₃Ca. El CO₃Ca se deposita en las cubas de decantación. Luego el jugo se somete a la

- e) Filtración y decoloración mediante filtros-prensa y negro animal o carbón activado, que retiene además las materias que aún puede arrastrar.
- f) Concentración. El jugo lleva consigo una buena cantidad de agua y marca sólo alrededor de 10° Bé. Mediante la ebullición a presiones cada vez más reducidas: 600 mm., 400 mm., 120 mm., en aparatos llamados "de múltiple efecto" el jugo se va concentrando hasta 25° Bé. Dicha concentración aumenta rápidamente con la
- g) Cocción a presión reducida, en unas tachas, calentadas con serpentines de vapor, donde el jarabe llega a contener el 85 % de azúcar. Pasa luego a los recipientes de
- h) Cristalización, donde cristaliza por enfriamiento. Para separar el azúcar cristalizado de la parte líquida, se somete a la
- i) Turbinación en unos cestos de tela metálica. Merced a la fuerza centrífuga, producida por la gran velocidad de rotación, la parte no cristalizada o melaza, es expulsada, quedando el azúcar retenido por las mallas de la tela.

La melaza contiene todavía un 50 % de azúcar; cocida nuevamente, cristalizada y centrifugada, da el "azúcar moreno" o "azúcar de segunda".

j) Molienda y refinación. El azúcar molido se disuelve en agua caliente y, después de agregarle sangre de buey fresca o albúmina gelatinosa, sufre una nueva filtración sobre negro animal: la coagulación de la sangre o de la albúmina elimina las substancias extrañas remanentes y el negro decolora el líquido, que, nuevamente, será concentrado, cocido, cristalizado y turbinado, dando azúcar puro, listo para ser entregado al consumo.

II. Extracción del azúcar de remolacha. — Difusión. Las remolachas lavadas y desmenuzadas en láminas delgadas son puestas en contacto con el agua caliente (80°) en unos grandes cilindros verticales (difusores); el azúcar y las sales minerales atraviesan por ósmosis (difusión) las paredes celulares, mientras las materias albuminoideas, por ser coloides, quedan en el interior de las células.

El jugo azucarado así obtenido se somete a los mismos tratamientos que el jugo de caña.

La producción nacional anual de azúcar de caña oscila alrededor de 400.000 toneladas. En 1935-1936 fué de 385.378 toneladas.

Las principales provincias azucareras son: Tucumán, Jujuy v Salta.

Las plantaciones de remolacha en Río Negro han producido, en 1934, 5.000 toneladas de azúcar.

La producción mundial, para 1937/38, (Estadística de la Soc. de las Naciones) alcanzó a: 10.300.000 toneladas (azúcar de remolacha) y a 17.580.000 toneladas (azúcar de caña). Los más grandes productores de azúcar son: para el azúcar de remolacha: Rusia, Alemania, Estados Unidos, Francia; para el azúcar de caña: la India, Cuba, Brasil, Islas Filipinas, Formosa.

III. POLIHOLOSIDOS (Polisacáridos).

Los poliholósidos resultan de la condensación de n moléculas de osas, con eliminación de n moléculas de agua:

$$n C_6H_{12}O_6 \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)n + n H_2O$$

La fórmula general es pues:

$$(C_6H_{10}O_5)n$$
 o $[C_6(H_2O)_5]n$

Los principales poliholósidos son: el almidón, la celulosa, las dextrinas, el glucógeno, la inulina, etc.

PROPIEDADES GENERALES. — Los poliholósidos se caracterizan por:

- 1) ausencia de sabor dulce; son insípidos.
- 2) estado amorfo; no cristalizan.
- 3) insolubilidad; algunos (celulosa) son insolubles en agua; muchos (gomas, dextrinas, glucógeno) forman con el agua soluciones coloidales; otros se hinchan formando engrudos (almidón).
- 4) hidrólisis. Calentados con agua acidulada, o sometidos a la acción de las diastasas, se fragmentan y se transforman en glucosas. Dicha hidrólisis presenta varias fases, como lo comprobaremos con el almidón.
- 5) ausencia de propiedades reductoras. Los poliholósidos no reducen el licor de Fehling.

ALMIDON $(C_6H_{10}O_5)n$

Estado natural. — El almidón se halla muy difundido en el reino vegetal, encontrándose en:

- a) las semillas, especialmente de los cereales: trigo, arroz, maíz (60-70 %), bellotas, castañas, etc.;
- b) las raíces: mandioca, papas (20-25 % de fécula o chuño);
 - c) la médula de ciertas palmeras: sagú, etc.

EXTRACCION DEL ALMIDON. — I. De la harina de cereales. Se amasa la harina, envuelta en un paño, debajo de una corriente de agua, que arrastra el almidón, quedando en el paño el gluten (fig. 42). El almidón arrastrado se purifica por lavados, centrifugación y desecación.

II. De las papas. Se rallan las papas; las raspaduras forman una papilla que se coloca en un tamiz con tela metálica; un chorro de agua, que se hace pasar por el tamiz, arrastra la fécula sola (fig. 43); ésta se lava y se seca en estufas.

C6 410 05

PROPIEDADES DEL ALMIDON. — Aspecto. El almidón es un polvo amorfo, blanco, formado por gránulos microscópicos de distinto tamaño y estructura según

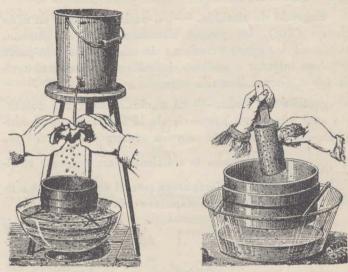


Fig. 42. — Extracción del almidón. — Fig. 43.

su origen (fig. 44). Dichos gránulos observados al microscopio aparecen constituídos por un núcleo oscuro, llamado hilo y por capas concéntricas alternativamente claras y oscuras.



Fig. 44. — a) almidón de trigo; b) de maíz; c) de papa.

Amilosa y amilopectina. — Según algunos autores, el almidón estaría formado por 2 substancias químicamente diferentes: la amilopectina o envoltura, y la amilosa o parte granulosa interna.

Engrudo de almidón. — Al desleír almidón en agua caliente (80°), los granos absorben agua, se hinchan, rompiendo las capas exteriores de amilopectina; la parte granulosa interna, o amilosa, forma entonces con el agua una masa viscosa llamada engrudo.

Acción del yodo. — El almidón toma una coloración azul intensa en presencia de la solución yodo-yodurada ¹. La sensibilidad de la reacción es tal que 1 1.000.000° de yodo es suficiente para colorear el almidón. El color azul desaparece por el calor (o por adición de un álcali), pero reaparece por enfriamiento.



Fig. 45. — Hidrólisis del almidón.

Hidrólisis del almidón.—Puede conseguirse por 2 vías:

a) Por ácidos diluídos, en caliente. La molécula de almidón se va disgregando en substancias amiláceas cada vez más simples, hasta llegar al último término, la glucosa. La marcha de la transformación hidrolítica se sigue fácilmente con la solución yodo-

yodurada. En un recipiente se coloca agua acidulada con SO_4H_2 (2%); se le añade engrudo de almidón y se calienta luego por medio de una corriente de vapor de agua

^{1.} Solución yodo-yodurada = yodo disuelto en una solución de yoduro de potasio.

- (fig. 45). De tiempo en tiempo, se sacan algunos cc. cúbicos del líquido y se ensayan en un tubo con la solución yodo-yodurada; la coloración azul intensa al principio, se pone violeta, luego rojo-caoba y finalmente incolora. (Véase lámina: nos. 6, 7, 8).
- b) Por las diastasas del extracto de malta, o cebada germinada. Dicho extracto contiene 2 diastasas: la amilasa que transforma el almidón en dextrinas; la dextrinasa que transforma la dextrina en maltosa. Luego la maltasa, segregada por la levadura de cerveza, hidroliza la maltosa en 2 mols. de glucosa.

El cuadro siguiente permite fijar las distintas fases de la hidrólisis del almidón:



Nótese que, en la hidrólisis por los ácidos, no hay formación de maltosa.

CELULOSA

 $(C_6H_{10}O_5)m$

Las celulosas son los poliholósidos más condensados que se conocen. Forman las paredes de las células vegetales. Las fibras de algodón, ¹ de lino, de cáñamo, la médula de saúco, el papel, son celulosa casi pura (90 %). La madera contiene aproximadamente 50 % de celulosa.

PROPIEDADES DE LA CELULOSA.

Es un cuerpo sólido blanco, amorfo.

Solubilidad. — Es insoluble en agua, en alcohol, en éter. Sin embargo es higroscópica y absorbe 6-8 % de agua.

Es soluble en el reactivo de Schweitzer: solución amoniacal de hidróxido cúprico ². Adicionando ácidos o bases fuertes a dicha solución, la celulosa precipita en copos blancos gelatinosos, que constituyen la seda Pauly o seda de París.

Acción de los álcalis. — Las soluciones alcalinas diluídas no atacan la celulosa, pero sí las soluciones concentradas, formando sólidos transparentes, llamados "álcali-celulosas" (Reacción de Mercer). Un lavado con agua descompone el álcali-celulosa, eliminando la base, pero la celulosa regenerada conserva el brillo sedoso del álcali-celulosa (Seda viscosa).

Acción del ácido sulfúrico. — Un papel de filtro sumergido unos instantes en SO₄H₂ y lavado inmediatamente se vuelve impermeable, translúcido y tenaz; es el "pergamino vegetal".

Acción del ácido nítrico. — En una mezcla sulfonítrica (3 SO₄H₂ + NO₃H concentrados) sumergimos un

2. Reactivo de Schweitzer: 4 NH2, (HO)2Cu.

^{1.} La producción mundial del algodón, en 1937, fué de 82.900.000 quintales métricos. (Estad. de la Soc. de las Naciones).

poco de algodón; después de algunos minutos los sacamos, lo lavamos y dejamos secar. El producto obtenido es áspero al tacto; se inflama y arde muy rápidamente; se lo puede colocar y quemar sobre pólvora negra sin que ésta se encienda. Es el algodón pólvora o fulmicotón. Es una nitrocelulosa.

Las nitrocelulosas contienen una proporción de N variable, que depende de la concentración de los ácidos, de la temperatura, de la duración de la nitración; pero la proporción máxima de N no pasa de 14,5 %. Se dividen las nitrocelulosas en:

- a) Algodones-pólvora, o trinitrocelulosas. Son explosivos rompedores, con los cuales se cargan las minas, los torpedos, etc. Mezclados con nitroglicerina, forman las pólvoras sin humo.
- b) Algodones-colodión, o binitrocelulosas. La solución de éstas en la mezcla: éter-alcohol recibe el nombre de colodión. El colodión es la materia prima de la fabricación de la seda Chardonnet. Tratado con glicerina o aceite de ricino, da el colodión elástico, utilizado en cirugía. Disuelto en la nitroglicerina caliente, forma una masa gelatinosa, llamada dinamita-goma, explosivo más poderoso aún que la dinamita.

El colodión se disuelve también con el alcanfor empapado en alcohol; se obtiene así el celuloide, transparente, plástico, pero inflamable.

Acción del ácido acético. — Con el ácido acético, la celulosa forma aceto-celulosas. Estas sirven en la preparación de:

- a) barnices celulósicos, que han adquirido gran importancia en los últimos años; son duros como el esmalte, impermeable al agua, resisten bien al calor;
- b) celita, solución de aceto-celulosa en la mezcla: alcohol-alcanfor; es transparente y plástica, como el celuloide, y no es inflamable;
- c) seda artificial, o celanesa, de gran aplicación, en particular para el revestimiento de las alas de los aviones, de los dirigibles.

Hidrólisis. Con el SO₄H₂ diluído e hirviente, la celulosa es hidrolizada, transformándose en dextrinas y finalmente en glucosa ¹.

De todo lo dicho sobre la celulosa, se desprende la importancia de esa substancia y de sus derivados: algodón, pólvora, celuloide, barnices, papel, sedas artificiales,² explosivos.

IV. HETEROSIDOS (Glucócidos)

Son los glúcidos que, por hidrólisis (ácida o diastásica), dan osas y otras substancias no glucídicas (ácidos, fenoles, aldehidos, etc.).

Los principales glucósidos naturales son: la amigdalina, la salicina, la digitalina, el tanino, la arbutina.

Son cuerpos sólidos, incoloros o amarillentos, inodoros, de sabor amargo; poco solubles en agua, solubles en alcohol, éter y benceno. Son, por lo general, levógiros. A menudo van acompañados de la diastasa hidrolítica que los desdobla, pero el glucósido y la diastasa están contenidos en células separadas.

Amigdalina: C₂₀H₂₇O₁₁N. Contenida en las almendras amargas. Una diastasa, la *emulsina*, la hidroliza en: glucosa, ácido cianhídrico, aldehido benzoico:

$$C_{20}H_{27}O_{11}N+2H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6+HCN+C_6H_5$$
—CHO

amigdalina glucosa ácido aldehido cianhídrico benzoico

 [&]quot;Dad un pedazo de madera al químico — decíase cuando Braconnot consiguió glucosa a partir de la madera — y os devolverá un pan de azúcar".

^{2.} La producción mundial de sedas artificiales, que era de sólo 8.000 toneladas en 1910, alcanzó la cifra de 461.590 toneladas en 1936 y 548.850 toneladas en 1937 (Estad. de la Soc. de las Naciones).

Salicina: C₁₃H₁₈O₇ Contenida en la corteza de sauce, de álamo. La *emulsina* la desdobla en glucosa y alcohol salicílico:

$$\begin{array}{ccc} C_{13}H_{18}O_7 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_4 & \begin{array}{c} CH_2OH & (^1) \\ OH & (^2) \end{array} \\ & \text{salicina} & \text{glucosa} & \text{alcohol salicilico} \end{array}$$

Digitalina: Se extrae de las hojas de "Digitalis purpúrea". Es una mezcla de varios glucósidos: digitoxina, digitalina, digitonina. Por hidrólisis da: glucosa, galactosa, digitogenina, etc. Es empleada en el tratamiento de las insuficiencias cardíacas, taquicardias, etc.

Tanino: Glucósido, cuya hidrólisis produce glucosa y ácido gálico.

Arbutina: C₁₂H₁₆O₇. Contenida en el madroño (Uvaursi); por hidrólisis, con ácidos o con la emulsina, da glucosa e hidroquinona o parafenodiol (Cap.: XXVI).

CAPÍTULO XVIII

ACIDOS

GRUPO FUNCIONAL:

00 01

Los ácidos son compuestos que resultan de la oxidación completa de los alcoholes primarios, o de los aldehidos.

El H del grupo carboxilo (—CO.OH) es activo, substituíble:

por metales, dando sales;

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & \longrightarrow & | \\ CO.OH & & CO.ONa \\ \text{etanoato} & \text{etanoato} & \text{de sodio} \end{array}$$

por radicales alquílicos, dando ésteres.

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 \\ | & \longrightarrow & | \\ CO.OH & CO.O-CH_3 \\ \text{etanoato de metilo} \end{array}$$

La función ácido puede repetirse en una misma molécula tantas veces como Carbonos primarios tenga. Nomenclatura de los ácidos. — Los ácidos se nombran cambiando la terminación ol de los alcoholes por la desinencia oico; se suprime la palabra "ácido".



PREPARACION DE ACIDOS (Métodos generales). Los ácidos saturados pueden prepararse partiendo:

I. De los alcoholes primarios o de los aldehidos, por oxidación mediante la mezcla crómica o una solución alcalina de MnO₄K, o con el NO₃H diluído:

$$\begin{array}{c} R \\ \downarrow \\ CH_2OH \end{array} + O_2 \longrightarrow H_2O + \begin{array}{c} R \\ \downarrow \\ CO.OH \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R \\ \downarrow \\ CHO \end{array} + O \longrightarrow \begin{array}{c} R \\ \downarrow \\ CO.OH \end{array}$$

Los hidrocarburos superiores (C_{18} , etc.) por acción del O caliente, bajo presión (15-20 atms.) y en presencia de catalizadores (sales de Mn, Fe, Cu, óxidos de molibdeno, de vanadio) dan ácidos: octodecanoico o esteárico, etc. Durante la guerra europea, 1914-1918, fué ensayada en Alemania la fabricación de grasas sintéticas por oxidación directa de la vaselina y parafina (C_{18} , C_{20}) y combinación de los ácidos así obtenidos con el glicol o etanodiol.

II. De las sales, de los ésteres. — Descomponiendo las sales por un ácido mineral. El etanoico, por ejemplo, se obtiene tratando el etanoato de Ca por el SO₄H₂:

Saponificando los ésteres por los ácidos minerales diluídos, por el agua sobrecalentada, por los álcalis.

Generalmente en el vapor de agua sobrecalentado se agrega un poco de SO₄H₂ que actúa como catalizador.

$$\begin{array}{c|ccccc} CH_3 & & CH_3 \\ & + & HONa & \longrightarrow & CH_3 \\ CO.OCH_3 & & CO.ONa \\ & & & CO.ONa \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ &$$

Se trata luego el etanoato de Na por un ácido mineral:

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH_3} \\ \mid \\ \mathsf{CO.ONa} \end{array} + \begin{array}{c} \mathsf{HCl} = \mathsf{CINa} \\ + \begin{array}{c} \mathsf{CH_3} \\ \mathsf{CO.OH} \end{array}$$

PROPIEDADES FISICAS. — Estado físico. Desde el primero hasta el quinto (pentanoico o ácido valeriánico), son líquidos de sabor cáustico, de olor fuerte y picante. Del sexto al noveno son líquidos cada vez más espesos y de mal olor. A partir del décimo son sólidos, inodoros, insípidos.

Solubilidad. — Los dos primeros: metanoico y etanoico son miscibles con el agua en todas proporciones. Del tercero al noveno, la solubilidad en agua va disminuyendo; a partir del 10° son insolubles en agua, pero solubles en alcohol y en éter.

Ebullición. — La temperatura de ebullición crece de una manera regular, como en toda serie homóloga, en unos 18°-25°.

Fusión. — El punto de fusión de los ácidos de número impar de Carbones es inferior al de los ácidos de número par de C, como consta por el gráfico siguiente (fig. 46).

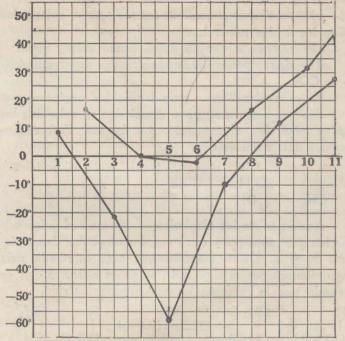


Fig. 46. - Puntos de fusión de los ácidos.

Densidad. — Los 3 primeros son más densos que el agua:

Metanoico: dens. 1,22. Etanoico: 1,05. Propanoico: 1,01.

En los demás, la densidad va disminuyendo con el aumento del peso molecular. Los ácidos de cadena recta son más densos que sus isómeros arborescentes.

PROPIEDADES QUÍMICAS. — Acidez de los ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos tienen todos los caracteres de la función ácido:

a) tienen un H activo, substituible por metales; el H carboxílico (—CO.OH) es el único H activo; por consiguiente, según tengan 1, 2, 3 carboxilos, los ácidos orgánicos serán mono, di, tri, ácidos;

- b) modifican el color de los indicadores coloreados como los ácidos minerales;
 - c) reaccionan con las bases, dando sales y agua;
- d) descomponen los carbonatos, con desprendimiento de CO₂;
- e) son electrólitos; pero los ácidos orgánicos son muy débiles, o sea muy poco disociados en solución; los ácidos minerales, al contrario, son fuertes. Así, en soluciones decinormales de:

Acción sobre los alcoholes. — Como todos los ácidos los orgánicos reaccionan con los alcoholes dando ésteres y agua. Dicha reacción que será estudiada más detenidamente en el cap. XXI, se llama esterificación; es limitada por la reacción inversa o saponificación.

Halogenación. — Los halógenos pueden entrar en la molécula de un ácido, por substitución:

a) de H en el radical alcohólico. Bajo la acción de la luz solar o de catalizadores (S, I, Fe en polvo, Al, Cl₃Fe) los halógenos substituyen los átomos de H del radical alquílico; generalmente se fijan sobre el C vecino del carboxilo. Así:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \mid \\ \text{CO.OH} \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} + & \text{Cl}_{2} \\ \text{cataliz} \end{array}} \begin{array}{c} \text{ClH} + \mid \\ \text{CO.OH} \\ \text{monocloretanoico} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{2}\text{Cl} \\ \mid \\ \text{CO.OH} \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} + & 2 & \text{Cl}_{2} \\ \text{cataliz} \end{array}} \begin{array}{c} \text{CCl}_{3} \\ \text{CO.OH} \\ \text{tricloretanoico} \\ \text{o ácido tricloracético} \end{array}$$



Estos ácidos halogenados son más fuertes, más ionizados que los ácidos ordinarios.

b) del OH carboxílico, por acción del percloruro de fósforo, del cloruro de tionilo: SOCl₂. Se obtienen así cloruros de ácidos:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO.OH} \\ \text{etanoico} \end{array} + \begin{array}{c} \text{PCl}_5 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{POCl}_3 + \text{ClH} + | \\ \text{oxicloruro} \\ \text{de fósforo} \end{array} \\ \text{cloruro} \\ \text{de etanoilo}$$

Deshidratación. — Los deshidratantes enérgicos (v. g.: P₂O₅) quitan agua a los ácidos orgánicos, formando anhidridos: 2 moléculas de ácido monoácido pierden una molécula de agua, dando una molécula de anhidrido:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CO} \text{ OH} \\ \text{CH}_3\text{—CO} \text{ OH} \\ \text{etanoico} \text{ (2 mols.)} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CO} \\ \text{CH}_3\text{—CO} \end{array} \bigcirc \text{O} \\ \text{anhidrido etanoico} \end{array}$$

	CH ₃
ETANOICO	
	CO.OH
	GO IN STATE OF TOTAL

 Peso molecular
 60,03
 Densidad
 1,05

 Fusión
 16°5
 Ebullición
 118°

Sinonimia. — Acido acético, ácido del vinagre. En latín acetum = vinagre.

Se encuentra en los vegetales al estado de ésteres (esencia:) o al estado de sales de K, de Ca; en las frutas, en la savia; de ahí su presencia en los productos de destilación de la madera.

PREPARACION. — Puede hacerse por uno de los procedimientos generales ya descriptos más arriba. Industrialmente se obtiene:

I. Por oxidación del etanal. — El etanal se prepara hidratando el acetileno en presencia de sales mercúricas (pág. 121). El etanal es oxidado por una corriente de O libre o de aire, en presencia de catalizadores: sales u óxidos de manganeso:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ \mid & + O + cataliz. \longrightarrow & \mid \\ CHO & & CO.OH \end{array}$$

- II. Por destilación seca de la madera. Véase capítulo siguiente.
- III. Por la fermentación acética del etanol, provocada por el "micoderma aceti". (Ver más adelante: industria del vinagre).

PROPIEDADES FISICAS. — El ácido acético es un líquido incoloro, de olor picante, muy cáustico.

El ácido anhidro se solidifica en grandes cristales laminares incoloros, que funden a los 16°5; por su parecido con el hielo, recibe el nombre de "ácido acético glacial".

Soluble en agua, alcohol, éter en todas proporciones; su disolución en agua va acompañada de contracción y de elevación de temperatura, debido a la formación de un hidrato: CH₃—CO.OH, H₂O.

Densidad. La densidad de las soluciones acuosas de etanoico crece al principio de 1,05 a 1,075, luego disminuye; el máximo de densidad (1,075) corresponde a la solución con 77 % de ácido.

Disolvente del S, del P, y de muchos compuestos orgánicos, es muy empleado para la determinación de los pesos moleculares por crioscopía.

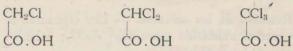
PROPIEDADES QUIMICAS. — Combustibilidad. El ácido acético es combustible. Arde con llama azul pálida, siendo los productos de la combustión: CO₂ y H₂O.

$$CH_3$$
— $CO.OH + 2 O_2 \longrightarrow 2 H_2O + 2 CO_2$

Acido débil. — El etanoico es un ácido muy poco ionizado en solución. En una solución normal, sobre 1.000 moléculas, sólo 4 se hallan disociadas.

Las demás propiedades del ácido acético son las propiedades generales señaladas anteriormente:

- a) con los metales y las bases, da etanoatos y agua.
- b) con los alcoholes forma ésteres, con eliminación de agua.
- c) la acción directa de los halógenos lo transforma en ácidos: monocloracético, dicloracético, tricloracético:



d) los halogenuros de fósforo, substituyen el OH con producción de cloruro, bromuro de etanoilo:

e) el anhidrido fosfórico: P₂O₅ arrebatando una molécula de agua a 2 moléculas de ácido, da anhidrido etanoico:

$$CH_3$$
— CO (anhidrido etanoico).

ETANOATOS o ACETATOS. — Las sales más importantes del etanoico son:

Etanoatos de Pb. — El etanoato neutro:

llamado "Azúcar o Sal de Saturno". Se emplea en tintorería, como mordiente.

Los etanoatos básicos: (CH₃—CO.O)₂Pb, (HO)₂Pb y el (CH₃—CO.O)₂Pb, 2 (HO)₂Pb sirven para la fabricación del albayalde o cerusa.

Etanoatos de Cu. — El etanoato neutro: (CH₃—CO.O)₂Cu, o "verdete" se usa para combatir el mildew ¹ de la vid.

Mildew: Enfermedad de la vid, causada por un hongo peronospora viticola, que produce manchas de color de herrumbre en las hojas e impide la maduración de la uva.

El acetato básico: (CH₃—CO.O)₂Cu, (HO)₂Cu, o "cardenillo", insoluble en agua, de color azul; pierde agua en contacto con el aire, tomando una coloración verde. Se forma en los utensilios de cobre, por la acción del vinagre u otras substancias que lo producen. Se usa en la preparación del "verde de Schweinfurt": etanoatometarsenito de Cobre: (CH₃—CO.O)₂Cu, 3 (AsO₂)₂Cu.

Reactivo de los acetatos. — Los etanoatos se reconocen por el anhidrido arsenioso: As₂O₃; calentados en seco con dicho anhidrido forman "óxido de cacodilo" de olor repugnante característico:

CH₃
4 |
CO.OK + As₂O₃
$$\rightarrow$$
 2 CO₃K₂ + 2 CO₂ +

(CH₃)₂ = As—O—As=(CH₃)₂

óxido de cacodilo.

CH₃
CH₃
As—O—As

CH₃
CH₃

Reconocimiento del ácido acético. Se reconoce por el cloruro férrico, procediendo de la manera siguiente. Se toma una pequeña cantidad de etanoico; se le añade lentamente una solución alcalina (HONa), en presencia de fenolftaleína como indicador, hasta neutralización. Agregando entonces algunas gotas de una solución de Cl₃Fe, el líquido se tiñe de rojo vivo, debido a la formación de acetato férrico: (CH₃—CO.O)₃Fe, que queda disuelto. Se añade úna buena cantidad de agua y se calienta hasta ebullición, formándose un precipitado rojo oscuro de acetato férrico básico: Fe (CH₃—CO.O)₂OH.

ACIDOS NO SATURADOS

Son los que tienen, en su fórmula, enlaces dobles o triples. Se dividen en: etilénicos y acetilénicos.

I. SERIE ACRILICA, o de los ácidos etilénicos, con enlace doble. La denominación de "acrílica" proviene del primer término de la serie, el

Acido acrílico o propenoico, derivado de la acroleína, o propenal, por oxidación:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & CH_2 \\ \parallel & & \parallel \\ CH & CH \\ \downarrow & & \\ CHO & + & O & \longrightarrow & CO.OH \\ acroleina & & \acute{ac.} \ acrilico \\ o \ propenal & & (propenoico) \\ \end{array}$$

Es un líquido de olor picante, soluble en agua, que se polimeriza con gran facilidad.

Entre los demás términos de la serie, merecen especial mención los ácidos:

Acidos fumárico y maleico: diácidos, isómeros geométricos (ver pág. 81).

Acido oleico, u octodequenoico:

$$CH_3$$
— $(CH_2)_7$ — CH = CH — $(CH_2)_7$ — $CO.OH$

contenido, bajo la forma de éster glicérico, en la mayoría de los aceites y grasas naturales (véase cap. XXI, 2³ parte).

II. SERIE PROPIOLICA, o de los ácidos acetilénicos, con triple ligadura. El primer ácido de la serie:



se llama ácido propiólico o propargílico.

INDUSTRIA DEL VINAGRE

Fermentación acética y sus condiciones. — Consiste en la transformación del etanol en etanoico por oxidación, bajo la acción de un fermento aerobio, llamado micoderma aceti.

Este se presenta en células alargadas, de 2-4 micrones (figura 34), se multiplica por segmentación, formando una película espesa sobre la superficie del líquido alcohólico. Es un fermento aerobio, que debe estar continuamente en contacto con el aire, del cual saca el O para oxidar el etanol; sumergido en el líquido, cesa de actuar. La temperatura más favorable a la acción del micoderma es de 25°-30°. El medio líquido en que actúa no debe tener más de 10-12 % de alcohol, ni más de 13 % de etanoico. La presencia de fosfatos, de sales de uranio, acelera la fermentación. Además, el líquido ha de tener substancias nitrogenadas para la alimentación del fermento.

FABRICACION DEL VINAGRE. — El vinagre es ácido acético diluído, obtenido por fermentación acética de vinos, sidra, cerveza, alcohol, etc. ¹. El vinagre del vino contiene 6-10 % de etanoico, éter, etanal, alcohol, etc.

El vinagre se obtiene por varios procedimientos:

- 1. Método de Orleans. Se fabrica en unos toneles de 200-300 lts. de capacidad, dispuestos horizontalmente y colocados en cuartos de acetificación donde la temperatura se mantiene alrededor de 30°; dichos toneles tienen 2 orificios: uno para la airación, otro para introducir vino. Se llenan los toneles hasta la mitad con vinagre y se siembra el micoderma; se agregan unos 10 litros de vino blanco en cada tonel; al cabo de un mes se sacan 10 litros de vinagre que se reemplaza por una cantidad igual de vino; esta operación se repite entonces cada semana. El método de Orleans proporciona un vinagre fino y aromático.
- II. Método alemán. Se usan toneles verticales divididos en tres compartimientos por dos tabiques; la parte media se llena con virutas de haya, que ofrecen una gran superficie para el desarrollo del fermento el tabique superior, agujereado, lleva en cada agujero un hilo por el cual cae gota a gota el líquido (alcohol industrial diluído) que se vierte por el tubo t'; unas aberturas

El vinagre de vino debe su aroma: 1º al ácido acético formado;
 2º al etanoato de etilo producido por reacción del alcohol sobre el ácido acético;
 3º a una pequeña cantidad de aldehido etílico,

practicadas en la parte inferior dan paso a una corriente de aire que sube a través de las virutas y sale por t (fig. 47). El vinagre se recoge en r y se hace pasar dos o tres veces por el aparato. Este método es rápido pero da un producto de calidad inferior.

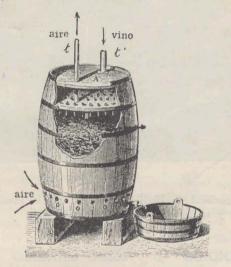


Fig. 47. — Obtención de vinagre (Método alemán).

Virutas de haya aire líquido Orificios de aeración

Fig. 48. - Tonel rotativo de Lacambre.

III. Método Lacambre o del "tonel rotativo". — El tonel rotativo de Lacambre (1855) es horizontal (fig. 48); el aire pe-

netra por el eje. Hoy día el vinagre se prepara casi exclusivamente por este método llamado de los "acidificadores rotativos" (fig. 49),

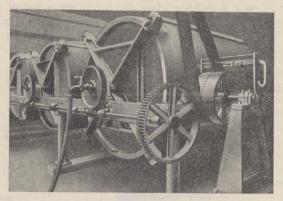


Fig. 49. - Acidificadores rotativos.

de una capacidad de 50-50 Hlts. cada uno; la acetificación dura 10-12 días y el rendimiento alcanza el 97 %.

ETANODIOICO o ACIDO OXALICO

CO.OH

Muy difundido en la naturaleza: en las acederas, al estado de sales de K; en la savia, al estado de sales de Ca.

Preparación. — El método más moderno consiste en calentar rápidamente el metanoato sódico (sólo o mezclado con un poco de CO₃Na₂) a la temperatura de 350°-400°:

2 H—CO.ONa +
$$\theta$$
 \rightarrow H₂ + CO.ONa—CO.ONa
H—CO.ONa + CO₃Na₂ + θ \rightarrow HONa + CO.ONa—CO.ONa
Luego el oxalato se descompone con un ácido mineral: SO₄H₂.

Propiedades. — El ácido oxálico es sólido, incoloro; cristaliza en prismas monoclínicos con 2 moléculas de H₂O; en el aire seco o a la temperatura de 101º (temperatura de fusión acuosa) pierde su agua de cristalización, volviéndose blanco. A partir de los 140º se sublima y a los 160º se descompone. Es soluble en agua y en alcohol.

Descomposición. El calor y los deshidratantes enérgicos lo descomponen en CO_2 , CO, H_2O .

(Recuérdese la preparación del óxido de carbono por el ácido oxálico).

La facilidad con que se descompone con producción de CO explica su

Poder reductor. Decolora las soluciones sulfúricas de MnO_4K (en caliente), reduce las sales áuricas, argénticas, el MnO_2 , etc.

3 CO.OH—CO.OH + 2
$$Cl_3Au \rightarrow 6$$
 $ClH + 6$ $CO_2 + 2$ Au

Esas propiedades reductoras lo hacen emplear en análisis para dosificar los oxidantes.

Acido fuerte. El ácido oxálico es el más fuerte, el más ionizado de todos los ácidos orgánicos; esa fuerza no se debe tanto a las dos funciones ácido como a la posición de esas funciones en Carbonos vecinos.

Oxalatos. Hay etanodioatos ácidos y neutros. Los alcalinos son solubles en agua, los demás insolubles.

Usos. — El ácido oxálico es usado en tintorería, para el apresto y el blanqueo de los tejidos, para quitar manchas de tinta y de herrumbre. En análisis cuantitativo. Para la limpieza y el abrillantado de los metales, especialmente del cobre, del latón.

ACIDOS - ALCOHOLES

Son compuestos de funciones mixtas: alcohol y ácido. Los más importantes que vamos a estudiar a continuación son:

CO.OH

PROPANOL-2 OICO o ACIDO LACTICO

Existe en el organismo animal (carne, jugo gástrico, músculos), en los líquidos agrios (leche, sudor, etc.), en las coles fermentadas, en el queso podrido.

Preparación. — Se obtiene por fermentación láctica de líquidos azucarados: solución de azúcar de caña, de uva, de azúcar de leche. El agente de la fermentación es el Bacillus ácidi lactici (fig. 35). La temperatura óptima es de 30°-40°:

$$C_6H_{12}O_6 + \xrightarrow{fermento} CH_3$$
 $C_6H_{12}O_6 + \xrightarrow{fermento} CH_3$
 $C_6H_{12}O_6 + \xrightarrow{fermento} CH_3$
 $C_6H_{12}O_6 + \xrightarrow{fermento} CO.OH$
 $CO.OH$
 $CO.OH$
 $CO.OH$

Como el ácido láctico paraliza la actividad del fermento, se agrega carbonato de Ca o de Zn; el lactato de Ca (o de Zn) purificado por cristalización y descompuesto luego por un ácido mineral, da el ácido láctico.

Propiedades. — El ácido láctico comercial es un líquido siruposo, de sabor agrio; es una solución acuosa del ácido al 50 %. El ácido puro cristaliza en agujas incoloras, fusibles a 18°. Es soluble en agua, alcohol, éter. Se utiliza como antiséptico del tubo digestivo, en ciertos casos de diarrea.

Acidos lácticos. — La fórmula del ácido láctico tiene un Carbono asimétrico: CH₃—CH.OH—CO.OH. Por consiguiente, tendrá 2¹ = 2 formas ópticamente activas inversas: d-propanol-oico; l-propanol-oico. Además, la mezcla equimolecular del ácido d y del ácido l forma un racémico inactivo desdoblable. (Véase todo lo dicho en el cap. VI sobre isomería óptica).

El d-propanoloico o ácido láctico dextrógiro se llama ácido sarcoláctico o ácido de los músculos; se halla en la carne, en los músculos cansados.

El 1-propanoloico se prepara haciendo fermentar el azúcar de caña con un fermento especial: bacillus acidi loevolactici.

El racémico es el que se obtiene por el método de preparación arriba indicado.

Los ácidos activos (dextrógiro y levógiro) forman lactatos de Ca y de Zn: (CH₃—CH.OH—CO.O)₂ Ca, 2 H₂O, solubles en agua; el racémico da un lactato que cristaliza con 3 H₂O y es poco soluble.

BUTANODIOLDIOICO o ACIDO TARTARICO

CO.OH-CH.OH-CH.OH-CO.OH

Acidos tartáricos. — La fórmula del butanodioldioico tiene 2 Carbonos asimétricos: el 2º y el 3º. Por lo tanto podría existir bajo 2º = 4 formas enantiomórficas: 2 dextrógiras y 2 levógiras. Pero, como los grupos extremos (—CO.OH) son idénticos, hay dos esquemas, 2 fórmulas estéricas que tienen un plano de simetría lo que reduce las formas ópticamente activas a dos: el ácido d-tartárico y el ácido l-tartárico. La mezcla equimolecular de éstos nos da un racémico desdoblable. Además, el esquema con plano de simetría representa el racémico no-desdoblable o ácido tartárico inactivo por naturaleza.

Acido d-tartárico. — Descubierto por Scheele en 1769. Existe bajo la forma de tartrato ácido de K, o cremor tártaro en las uvas, que se deposita en las paredes y en el fondo de las cubas de fermentación, por ser insoluble en el agua alcohólica, formando unas costras pardo-rojizas.

El d-tartárico anhidro cristaliza en grandes cristales prismáticos monoclínicos y hemiédricos (fig. 50 D), de sabor ácido. Funde a 135°. Es soluble en agua y en alcohol, insoluble en el éter. Calentado hasta los 170°, en presencia de agua, se transforma en una mezcla óptimamente inactiva de racémico desdoblable (ácido paratartárico) y de racémico no desdoblable (ácido mesotartárico).

Acido l-tartárico. Se obtiene por el desdoblamiento del paratartárico o racémico desdoblable.

Sus cristales son idénticos a los del d-tartárico, salvo la hemie-

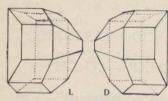


Fig. 50. Cristales de ácidos tartáricos.

dría opuesta (fig. 50 L). El poder rotatorio es igual al dextro, pero de sentido contrario.

Acido paratartárico o Racémico desdoblable. Cristaliza en prismas triclínicos, sin hemiedría, con 2 H₂O de cristalización; pierde ésta a la temperatura de 105°. Anhidro, funde a 205°.

Desdoblamiento: Para separar el d-tartárico y el I-tartárico que constituyen el racémico, se puede:

- 1) hacer cristalizar el tartrato doble de Na y de NH₄; los cristales hemiédricos bien definidos se pueden separar directamente; tratados luego con SO₄H₂, dan los 2 ácidos: d y l.
- 2) someter una solución de racémico a la acción de ciertas bacterias: "penicillium glaucum", "aspergillus niger", que destruyen el d-tartárico solo, dejando intacto el l-tartárico.

Acido mesotartárico o Racémico no-desdoblable. Cristaliza con una mol. de H₂O. Anhidro, funde a 143°.

TARTRATOS. Los que presentan mayor interés son los siguientes:

- 1) Tartrato ácido de K o crémor tártaro; se usa en medicina como purgante y diurético;
- Tartrato doble de K y Na; o Sal de Seignette; empléase para preparar el reactivo de Fehling; es purgante.
- 3) Tartnatos-eméticos: Son tartratos en los cuales los H de las funciones "alcohol" han sido substituídos parcial o totalmente por radicales: "antimonilo" (SbO), "borilo" (BO), "arsenilo" (AsO), etc. El más conocido es el tartrato de K y antimonilo:

3-METILOICO PENTANOL-3 DIOICO o ACIDO CITRICO

Se encuentra al estado libre en los limones, las naranjas verdes y otras frutas ácidas. En pequeñas cantidades en las hojas de la vid, en el tabaco, en la leche, en la remolacha, al estado de citrato de Ca.

Preparación. Se exprimen los limones; el jugo obtenido, que contiene 6-7 % de ácido, se neutraliza con (HO)₂Ca, se filtra y se hace hervir; como el citrato de Ca es casi insoluble en caliente, precipita; el precipitado, tratado con SO₄H₂ da ácido cítrico y SO₄Ca; se filtra y se evapora.

Puede también prepararse por la fermentación cítrica de azúcares; sacarosa, glucosa, maltosa; los fermentos son los "citromycetes", la "sterigmatocistis nigra".

Propiedades. El ácido cítrico cristaliza en grandes prismas rómbicos, incoloros, con 1 mol. de H₂O. Es muy soluble en agua fría, en alcohol, insoluble en éter.

Su fórmula no tiene C asimétrico; por lo tanto será ópticamente inactivo.

Siendo triácido, da sales y ésteres neutros y 2 clases de sales y ésteres ácidos.

Usos. Preparación de limonadas refrescantes. Sus sales de Mg, de Cu, de Ag, de Fe se emplean contra el artritismo, la dispepsia, el citrato de Mg, solo o mezclado con bicarbonato sódico y azúcar, se emplea en limonadas purgativas (ej.: limonada Rogé).

CAPÍTULO XIX

DESTILACION DE LA MADERA

Fráctica de laboratorio: destilar madera; productos resultantes.

En una retorta de material refractario, conectada con

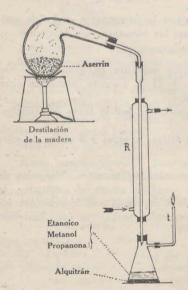


Fig. 51. — Separación de los productos de destilación de la madera,

un refrigerante, calentamos aserrín bien seco o bien virutas o astillas de madera (fig. 51).

Al poco rato observamos un desprendimiento de vapores blancos que se condensan al pasar por el refrigerante y se recogen en el frasco de Erlenmeyer, donde se separan en dos capas: la inferior, de color negro, está formada por alquitrán: la superior de color rojizo. es una mezcla de varias substancias: ácido acéfico. alcohol metílico, acetona, etc.; esa mezcla se conoce bajo la denominación de jugo piroleñoso.

Simultáneamente, por el tubo t escapa un gas que podemos encender en el extremo del tubo y que arde con llama azulada; este gas contiene mucho CO₂ (60 %), CO (30 %), CH₄, H₂, con una pequeña cantidad de N.

Terminada la operación, tendremos en la retorta un carbón muy liviano y poroso: carbón de leña. Decantamos y filtramos la capa líquida rojiza contenida en el frasco; añadiéndole tintura de tornasol o heliantina, comprobamos que tiene reacción ácida.

A continuación describiremos brevemente cómo se realiza industrialmente la destilación 1 seca de la madera, cómo se separan los productos líquidos y las aplicaciones industriales de los mismos.

DESTILACION DE LA MADERA. — El grabado 52 nos muestra esquemáticamente las distintas fases de la carbonización de la madera y de la recuperación de los productos resultantes:

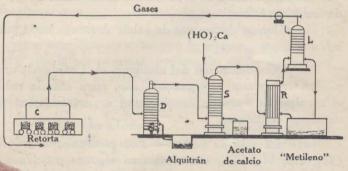


Fig. 52. — Destilación de la madera (esquema).

a) Pirogenación en las retortas. — La madera, cortada en rollizos y desecada, se coloca en unas vagonetas que se introducen en la retorta C, donde la temperatura sube progresivamente hasta los 400°.

O mejor dicho la carbonización; la madera no destila; se descompone por la acción del calor y son los productos de esa descomposición los que destilan.

- b) Separación de los alquitranes. Al salir de la retorta los vapores pasan por una columna de bandejas D, llenas de alquitrán caliente (120°) donde se despojan de las gotitas de alquitrán que arrastran.
- c) Saturación. Los vapores desalquitranados van a otra columna con bandejas S, llamada "saturador"; entran por la parte inferior y al subir burbujean en una lechada de cal de 12º Bé (o una lejía de soda cáustica), que llega por la parte superior. El ácido acético contenido en el jugo piroleñoso (6-10 %) se combina con el (HO)₂Ca dando:

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
\mid \\
2 \text{ CO.OH}
\end{array} + (HO)_2Ca \rightarrow \begin{bmatrix} CH_3 \\
\mid \\
CO.O \end{bmatrix}_2 Ca + 2 H_2O$$

La temperatura en el saturador se mantiene alrededor de los 100°. 1

La solución de acetato de calcio se recoge en la parte inferior.

- d) Condensación del metileno. Los demás componentes: metanol, propanona, etc., cuya mezcla recibe el nombre de *metileno bruto* pasan a un refrigerante R, donde se condensan.
- e) Lavado de gases. Los gases incondensables: CO₂, CO, H₂, CH₄, etc., arrastran algunas porciones líquidas, que abandonan al burbujear en una mezcla de agua y cresol colocada en las bandejas de un "scrubber", o columna lavadora L. Los gases lavados son aspirados y dirigidos hacia la retorta donde sirven como combustible.

^{1.} Es decir a una temperatura inferior al p. de ebullición del ácido acético (118º) y superior a los puntos de ebullición del metanol (64º,5) y de la propanona (56º).

PRODUCTOS DE DESTILACION. — La carbonización de la madera proporciona:

- 1) Carbón de leña. El 25 %, en peso, de la madera. Usase como combustible doméstico, en la fabricación de la pólvora negra; en metalurgia, para la cementación de aceros; para la preparación de carbón activado.
- 2) Gases: CO₂, CO, CH₄, H₂, N₂. Su mezcla recibe el nombre de "gas de leña".
- 3) Alquitranes. Están formados por brea y creosota; es ésta un líquido incoloro, de olor fuerte, constituído por una mezcla de aceites neutros y de cresiloles (ésteres metílicos de difenoles). La creosota es un excelente antiséptico. La brea se usa como aglomerante.
- 4) Jugo piroleñoso. Es una solución acuosa de: etanoico (6-10 %), metanol (1,5-3 %), propanona (0,1-0,2 %); contiene también pequeñas cantidades de ácidos metanoico y propanoico, de metilaminas, de bases pirídicas, de furfurol, etc. Las proporciones de etanoico, metanol y propanona varían con la clase de madera empleada, con la temperatura y duración de la destilación, con la presión en la retorta.

SEPARACION DE LOS PRODUCTOS LIQUIDOS

1) Del ácido acético. — Dijimos ya cómo se separa de los demás constituyentes del jugo piroleñoso, al estado de acetato de calcio. La solución de acetato es:

concentrada por el calor y a presión reducida hasta consistencia pastosa;

desecada luego sobre telas metálicas colocadas en una corriente de gases calientes;

tratada por un ácido fuerte: CIH, SO₄H₂ concentrado, en unos convertidores de fundición:

$$\begin{array}{|c|c|c|}\hline CH_3 & CH_3 \\ \hline CO.O _{2}Ca & +SO_4H_2 \longrightarrow SO_4Ca + 2 & CO.OH \\ \hline \end{array}$$

2) Del alcohol metílico. — El "metileno bruto", formado por metanol, acetona y demás impurezas es:

lavado con SO₄H₂, que destruye los compuestos amoniacales: NH₃, aminas y bases pirídicas;

rectificado en una columna de bandejas. El producto así obtenido contiene 80-85 % de metanol y 15-20 % de propanona. Denomínase metileno.

El metanol puro se obtiene hoy día por una serie de rectificaciones y por acción de reactivos que eliminan los últimos vestigios de impurezas. Puede prepararse también del siguiente modo: se agrega al metileno Cl₂Ca anhidro que se combina con el metanol, formando el compuesto: Cl₂Ca, 4 CH₃OH; se calienta entonces a temperaturas inferiores a 100°; la propanona (p. de ebull.: 56°) destila, quedando el Cl₂Ca, 4 CH₃OH. Por adición de agua y una nueva destilación se obtiene metanol algo hidratado.

3) De la acetona. — Puede separarse mediante el Cl₂Ca. Pero se prepara industrialmente a partir del acetato de calcio, calcinado en retortas de fundición:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|}\hline CH_3 & & & CH_3 \\ |CO.O|_2Ca & + & \theta & \longrightarrow CO_3Ca & + & |CO_CH_3 \\ \hline \end{array}$$

INDUSTRIAS QUIMICAS DERIVADAS. — Después de recordar las interesantes aplicaciones del carbón de leña y de los alquitranes y las industrias que emplean:

ácido acético: industria de colorantes, tintorería, industrias del celuloide, de las sedas artificiales;

acetona: industrias de pinturas y barnices, fabricación de pólvoras, preparación del cloroformo y del yodoformo;

alcohol metílico: fabricación de barnices, de formol, desnaturalización del etanol;

la sola enumeración de las otras industrias que utilizan la madera o sus productos de destilación nos dará una idea de la importancia de esta materia prima que constituye una de las inagotables riquezas de nuestro país.

1) Preparación de acetatos. — A partir de los acetatos de calcio o de sodio se preparan:

los acetatos metálicos de Cu, de Pb, de Al, de Fe, cuyas aplicaciones han sido señaladas anteriormente (página 229);

los acetatos orgánicos, especialmente los acetatos de metilo y de amilo (pág. 263), el acetato de celulosa (página 219). Algunos acetatos orgánicos se emplean en la preparación de numerosos productos farmacéuticos: antipirina, aspirina, antifebrina, veronal, etc.

2) Preparación del formol. — El formol comercial se obtiene por oxidación moderada del alcohol metílico, en presencia de un catalizador (Cu, amianto platinado) y en caliente: 350-450°.

Con 100 kgs. de alcohol metílico se fabrican 150 kgrs., de formol comercial al 40 %.

OTRAS INDUSTRIAS. — Además de su importancia para la elaboración de productos químicos, la madera tiene aplicaciones en otros ramos industriales, como ser:

la ebanisteria y la muebleria, que emplean el cedro, el jacarandá, el guayacán, el peterebí, el incienso, etc.;

el curtido de pieles que utiliza el tanino. Este se encuentra especialmente abundante en el quebracho colorado. La explotación de extracto de quebracho pasó de 214.000 toneladas en 1935;

la construcción. Para construir puentes, muelles, carros, coches, embarcaciones, se emplean maderas muy du-

ras: lapacho, urunday. El ñandubay, el algarrobo, el quebracho sirven para el adoquinado. Los durmientes de quebracho y de ñandubay son excelentes. Para fabricar cajones, el álamo nos proporciona una madera muy blanda;

la fabricación de papel. Es ésta una aplicación moderna y muy importante de la madera. En 1934, la producción mundial de pastas de madera (mecánica y química) para la fabricación del papel, alcanzó 18.000.000 de toneladas;

la extracción de trementina y derivados. La destilación de maderas resinosas: pino, abeto, etc., proporciona trementina, colofonia, aceite de pino, pez negra. El gas de leña se utiliza ya en gran escala, en ciertos países, como carburante, en reemplazo de los carburantes habituales: nafta, mezclas de nafta-benzol-alcohol.

CAPÍTULO XX

ETERES-OXIDOS ANHIDRIDOS

ETERES - OXIDOS

Los éteres-óxidos son productos de deshidratación de alcoholes:

$$\begin{array}{c} H - CH_2OH \\ CH_3 - CH_2OH \end{array} \longrightarrow H_2O + \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 - CH_2 \end{array} \bigcirc O$$

$$\begin{array}{c} CH_3 - CH_2OH \\ CH_3 - CH_2OH \end{array} \longrightarrow H_2O + \begin{array}{c} CH_3 - CH_2 \\ CH_3 - CH_2 \end{array} \bigcirc O$$

La función éter y la función óxido. La función éter es análoga a la función óxido metálico. Efectivamente, deshidratando:

2 mols. de hidróxido, se obtiene un óxido;

2 mols. de alcohol, se obtiene un éter-óxido:

2 HOK
$$\rightarrow$$
 H₂O + K₂O (óxido de potasio)
2 CH₃—CH₂OH \rightarrow H₂O + (CH₃—CH₂)₂O (éter-óxido)

Los éteres son pues óxidos de radicales alcohólicos.

La función éter y la función anhidrido. La función éter tiene también analogías con la función anhidrido. En efecto:

2 mols. de ácido dan H2O y un anhidrido;

2 mols. de alcohol dan H2O y un éter.

Por lo tanto los éteres son como los anhidridos de los alcoholes, llamándose a veces "anhidroles".

Nomenclatura. — Los éteres se designan con los nombres de los hidrocarburos separados por la palabra oxi. Si los radicales alquílicos son distintos se nombra primero el más sencillo.

También se denominan óxidos: óxido de etilo; óxido de metil etilo.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 — \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 — \text{CH}_2 \\ \text{etano-oxi-etano.} \end{array}$$
 O $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 — \text{CH}_2 \\ \text{metano-oxi-etano} \end{array}$

PREPARACION DE ETERES. (Métodos generales). Los éteres se preparan:

- I. Por deshidratación de alcoholes. Esta puede hacerse:
- a) con deshidratantes, en caliente. Se emplean habitualmente el SO₄H₂ concentrado o ácido sulfoaromáticos. (Véase más adelante: preparación del éter ordinario).
- b) con catalizadores: alúmina, torina, etc. Se hacen pasar vapores de alcoholes sobrecalentados sobre el catalizador.

Los ésteres mixtos (de radicales alcohólicos diferentes) se preparan deshidratando una mezcla de alcoholes.

II. A partir de derivados monohalogenados, mediante el óxido de plata seco:

PROPIEDADES FISICAS. El primer éter (met-oximetano) es gaseoso; los demás son líquidos hasta el $(C_{16}H_{33})_2O$; y luego sólidos.

Los primeros tienen un olor "etéreo" agradable; los sólidos son inodoros. Son todos menos densos que el agua.

Son poco solubles o insolubles en agua, pero solubles en el alcohol en todas proporciones.

Son poderosos disolventes de substancias orgánicas muy diversas.

El punto de ebullición es inferior al de los alcoholes de origen; ejemplo: etanol (p. de ebullición: 78°2); etano-oxi-etano (p. de ebullición: 34°9).

PROPIEDADES QUIMICAS. Los éteres-óxidos son compuestos muy estables; pero no resisten la acción de los halógenos, de los hidrácidos, del pentacloruro de fósforo.

Estabilidad. Los éteres son cuerpos inactivos y muy estables:

a) el agua acidulada, a alta temperatura y presión, que tan fácilmente saponifica los ésteres, descompone sólo parcialmente el éter en alcohol y éster:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3}\text{—CH}_{2} \\ \text{CH}_{3}\text{—CH}_{2} \\ \end{array} \\ \text{O} + \text{SO}_{4} \\ \text{H}_{2} \rightarrow \\ \text{CH}_{2} \\ \text{OH} \\ \text{OH}_{2} \\ \text{OH}_{2} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{5} \\ \text{CH}_{$$

b) los álcalis y ácidos diluídos, el sodio y otros metales, que reaccionan con los alcoholes, no tienen acción alguna sobre los éteres.

Acción de los halógenos, de los hidrácidos. El Cloro y el Bromo, en presencia de humedad y de luz difusa, substituyen los H de los radicales alquílicos de los éteres, hasta halogenación completa.

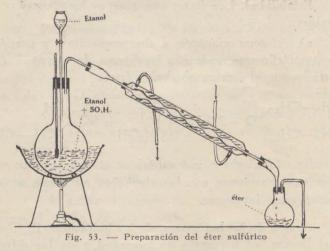
El BrH y más aun el IH descomponen los éteres a la temperatura ordinaria, el ClH sólo en caliente; se obtiene alcohol y un derivado halogenado:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{O} + \text{IH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \text{OH} \end{array}$$

Peso molecular: 74,08 Densidad a 0°: 0,734 Ebullición: 34°9

Sinonimia. Eter sulfúrico, éter ordinario, éter, óxido de etilo.

PREPARACION. En los laboratorios se obtiene deshidratando el etanol con SO₄H₂ concentrado. Se vierte en un balón una mezcla de etanol (2 partes) con SO₄H₂



(3 partes) y se cierra herméticamente con un tapón que da paso: a un termómetro cuya ampolla se sumerge en el líquido; a un tubo a bromo por el cual se agrega etanol; a un tubo de desprendimiento unido con un refrigerante. El éter se recoge en un frasco (fig. 53).

Se calienta el balón sobre un lecho de amianto o al baño-maría hasta alcanzar la temperatura de 140°, evitando temperaturas superiores; pues a los 160°, se forma eteno en vez de éter.

La reacción tiene dos fases: en la primera (esterificación) se produce sulfato ácido de etilo; en la segunda (eterificación), éste actúa sobre otra molécula de alcohol con producción de éter y regeneración del SO₄H₂.

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ | \\ CH_{2}OH \end{array} + SO_{4}H_{2} \longrightarrow SO_{4} \left\langle \begin{array}{c} CH_{2} - CH_{3} \\ H \end{array} \right. + H_{2}O$$

$$SO_4$$
 $\langle CH_2 - CH_3 \quad CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 \rangle O + SO_4H_2$
 $\downarrow CH_2OH \rightarrow CH_3 - CH_2 \rangle O + SO_4H_2$

El $\mathrm{SO_4H_2}$ actúa como deshidratante y como catalizador; pero el agua formada, no pudiendo ser eliminada completamente, lo diluye y le va quitando su poder deshidratante; por otra parte, el calor carboniza una porción de etanol y el C producido reduce el $\mathrm{SO_4H_2}$ dando: $\mathrm{CO_2}$, $\mathrm{SO_2}$ y $\mathrm{H_2O}$. En consecuencia el $\mathrm{SO_4H_2}$ no puede servir indefinidamente y sólo transforma en éter 40-50 veces su peso de alcohol.

Los ácidos sulfo-aromáticos (v. g.: el ácido benceno-sulfónico: C_6H_5 —SO $_3H$) dan mejores resultados; deshidratan hasta 100 veces su peso de alcohol y sin formación de CO_2 , SO_2 .

PROPIEDADES FISICAS. El éter ordinario es un líquido incoloro, muy móvil, de olor característico, de sabor ardiente.

Densidad. Es más liviano que el agua, siendo su densidad: 0,734 a 0° v 0,720 a 15°

Los vapores de éter son más pesados que el aire. densidad: 2,55.

Volatilidad. Ebullición. El éter es muy volátil; hierve a los 34°9 bajo la presión normal. Si colocamos un poco de éter en un vidro de reloj y soplamos, veremos que el líquido desaparece al poco tiempo. Unas gotas de éter echadas sobre la mano se evaporan al instante, produciendo una sensación de frío intenso.

Poder disolvente. Es un excelente disolvente, muy empleado en los laboratorios y en la industria. Disuelve el P, el I, el S, el Br, los aceites, las grasas, las resinas, el caucho, los alcaloides.

Poco soluble en agua (6%), es soluble en alcohol en todas proporciones.

Inflamabilidad. Mezcla explosiva. Los vapores de éter son muy inflamables y forman con el aire mezclas explosivas sumamente peligrosas. La demostración puede hacerse con una probeta en la cual se echan algunas gotas de éter; se agita la probeta tapada con la mano; al acercarla entonces a una llama, se produce una detonación 1.

PROPIEDADES QUIMICAS. Combustión. El éter arde en el aire con llama más brillante que la del alcohol; los productos de la combustión son CO₂ y H₂O:

$$(CH_3 - CH_2)_2 O + 6 O_2 \longrightarrow 4 CO_2 + 5 H_2O$$

Oxidación. Los oxidantes enérgicos descomponen el éter en una mezcla de etanal, etanoico, etanoato de etilo y etanodioico. El Oxígeno del aire también lo oxida en presencia de catalizadores, tales como el platino; puede repetirse, con el éter, el experimento de la lámpara sin llama (fig. 32; pág. 155).

Acción de los halógenos, de los hidrácidos. El Cl y el Br, en presencia de humedad y de luz difusa, substi-

^{1.} En consecuencia, nunca se extremarán las precauciones en la preparación y en el manejo del éter; jamás debe acercárselo al fuego, ni dejar destapados los frascos que lo contienen; hay que guardarlo en recipientes herméticamente cerrados y en lugar fresco, sobre todo en verano.

tuyen los H de los radicales alquílicos de los éteres, hasta halogenación completa.

El BrH y más aun el IH descomponen los éteres a la temperatura normal, el HCl sólo en caliente; se obtiene alcohol y un derivado halogenado:

$$CH_3 - CH_2$$
 O + IH \longrightarrow CH_3 + CH₃ + CH₃ + CH₂ CH₂OH

Usos. El éter es muy empleado en los laboratorios como disolvente y para la preparación de organomagnesilos (pág. 128). En medicina se utiliza como anestésico ¹ general y local y como estimulante cardíaco.

En la industria, para la fabricación de pólvoras, de la seda artificial.

ANHIDRIDOS

Definición y nomenclatura. Los anhidridos son compuestos que resultan de la unión de dos radicales ácidos mediante un átomo de O.

Provienen de la eliminación de 1 molécula de agua entre dos moléculas de ácido.

Se nombran anteponiendo la palabra anhidrido al nombre del ácido de origen.

^{1.} Anestésicos: Son substancias que actúan sobre los centros sensoriales y los centros motores, suprimiendo la sensibilidad al dolor y los movimientos reflejos. No atacan los centros respiratorios, ni los vasomotores. Los principales anestésicos son: el cloroformo (pág. 124), el cloruro y el bromuro de etilo, el éter, el hidrato de cloral (pág. 192), los ureidos, etcétera.

Los ácidos diácidos, que tienen 4 o más átomos de Carbono, dan anhidridos internos, por eliminación de una molécula de agua entre los 2 carboxilos:

PREPARACION. — Los anhidridos orgánicos se obtienen generalmente tratando los ácidos o sus sales por los cloruros de ácido:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ \hline CO.ONa & CO.CI & CINa + \\ \hline \end{array} \xrightarrow{CH_3-CO} O$$

$$\begin{array}{c|c} CH_3-CO \\ \hline CH_3-C$$

PROPIEDADES. Físicas. Los anhidridos son cuerpos generalmente líquidos, de olor irritante, solubles en alcohol y éter, poco solubles en agua. Hierven a temperatura más elevada que el ácido correspondiente. Así, el etanoico hierve a 118°, el anhidrido etanoico a 138°. Son más densos que el agua; densidad del anhidrido acético: 1,08.

Químicas. Con el agua, reaccionan lentamente a la temperatura ordinaria, más rápidamente en caliente; la molécula se desdobla en 2 moléculas de ácido:

$$\begin{array}{c} CH_3-CO \\ CH_3-CO \\ \end{array} > O + H_2O \longrightarrow 2 \begin{array}{c} CH_3 \\ CO.OH \\ \end{array}$$

Con los alcoholes. Calentados con los alcoholes dan ésteres y ácidos:

Con los hidrácidos regeneran el ácido y el cloruro de ácido.

$$CH_3$$
— CO \rightarrow O + CIH \rightarrow CH_3 + CH_3 $CO.OH$

Anhidrido acético. Conocido en el comercio, con el nombre de "ácido acético anhidro". Es un líquido incoloro, de olor muy fuerte y picante, muy cáustico; densidad: 1,08.

Aunque poco soluble en el agua, con la cual se combina dando etanoico, es un deshidratante muy enérgico.

Acción sobre el etanol. En un tubo de ensayo vertemos 2 cc. de etanol, 2 cc. de anhidrido acético y 1 cc. de una solución de HONa. Calentamos suavemente hasta la ebullición. Se percibe entonces el olor característico del vinagrillo (etanoato de etilo).

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{—CO} \\ \text{CH}_3 \text{—CO} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \text{OH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO.O} \text{—CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO.OH} \end{array}$$

El HONa neutraliza el CH₃—CO.OH que se forma en la reacción y transforma en etanoato sódico el anhidrido acético remanente. De esa manera, el olor de vinagrillo se siente mejor y más puro.

La acción del anhidrido sobre los alcoholes puede comprobarse también con el alcohol amílico (pentanol-1), operando como en el caso anterior. Se percibe un olor fuerte y agradable de pera o de banana, debido a la formación de acetato de amilo:

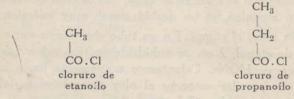
El anhidrido acético es un excelente disolvente de la celulosa.

CLORUROS DE ACIDO

GRUPO FUNCIONAL: R—C CI

M Los cloruros de ácido resultan de la substitución del —OH carboxílico de los ácidos por un átomo de Cloro.

Nomenclatura. — Se designan con la palabra "Cloruro de..." seguida del nombre del radical ácido. Así:



Obtención. — Se preparan por acción del pentacloruro de fósforo, del cloruro de tionilo (SOCl₂), del oxicloruro de fósforo (POCl₂) sobre los ácidos (véase: Acidos, pág. 219).

Propiedades. — Los cloruros de ácidos son líquidos, fumantes al aire, de olor fuerte y desagradable.

Son cuerpos dotados de gran actividad química, muy empleados para las síntesis. He aquí sus principales reacciones:

1) Con el agua, en frío, regeneran el ácido:

$$R - CO.Cl + H_2O \rightarrow ClH + R - CO.OH$$

2) Con los alcoholes, producen ésteres:

- 3) Con los ácidos o sus sales, dan anhidridos.
- 4) Con el H naciente, dan aldehidos y alcoholes,

CAPÍTULO XXI

ESTERES — LIPIDOS

Los ésteres son cuerpos que resultan de la reacción de un ácido con un alcohol. El -OH del alcohol y el H activo del ácido se combinan formando agua; luego la unión del radical alcohólico con el radical halogénico da un éster.

$$\begin{array}{c} R \\ CO.OH \end{array} \xrightarrow{CH_3} H_2O + \begin{array}{c} R \\ CO.O-CH_2-CH_3 \end{array}$$

La función éster y la función sal. — Son funciones que presentan:

Analogías:

- la acción de un ácido sobre una base, con eliminación de agua;
- 2) la sal proviene de la substitución del H activo del ácido por un metal:
- 1) una sal resulta de 1) un éster resulta de la acción de un ácido sobre un alcohol, con eliminación de agua;
 - 2) un éster proviene de la substitución del H activo del ácido por un radical alcohólico:

Diferencias:

- 1) las sales, general- 1) mente volatilizables, inodoras, solubles en agua; poco solubles en agua;
- los ésteres (los mente, son sólidas, difícil- más simples), son líquidos, volátiles, de olor grato, muy

- trólitos:
- 3) las sales no reac-3) las sales no reac-cionan con el agua, regene-cionan con el agua formanrando ácido y base; (salvo do de nuevo ácido v allos casos de hidrólisis).
- 2) las sales son elec- 2) los ésteres no son electrólitos:
 - 3) los ésteres reaccohol.

Nomenclatura de los ésteres. Los ésteres se nombran cambiando la terminación del ácido:

> ico en...ato oso en...ito hídrico en ... uro

y enunciando a continuación el nombre del radical alcohólico.

CH₂ CH₂ CH CO.O-CH. CO O-CH propanoato de metilo etanoato de etilo

sulfato ácido de etilo cloruro de metilo

CH₀CI

ESTERIFICACION v SAPONIFICACION. — La esterificación es la reacción de un ácido con un alcohol que produce éster y agua.

La saponificación (o mejor hidrólisis) es la descomposición de un éster por el agua, que regenera el ácido y el alcohol.

Esterificación y neutralización. — La esterificación y la neutralización de un ácido por una base presentan cierta

Analogía:

Sin embargo, si consideramos, no ya los resultados de ambas reacciones sino su duración y su evolución, notaremos la siguiente:

Diferencia:

La neutralización es:

total; prácticamente instantánea; irreversible. La esterificación es:

siempre incompleta; lenta y progresiva; reversible.

En otros términos, toda esterificación tiene: límite, una velocidad variable y reversibilidad.

LÍMITE DE ESTERIFICACIÓN. Hagamos reaccionar 1 molécula de etanol con 1 molécula de etanoico. La esterificación se detendrá cuando 66,5 % del etanol y 66,5 % del etanoico hayan sido transformados en etanoato de etilo; la tercera parte del etanol y del etanoico no se esterifica. Ahora bien, el límite de esterificación depende:

- a) del ácido; cuanto más fuerte, más ionizado sea el ácido, tanto más elevado será el límite;
- b) del alcohol; los alcoholes primarios tienen el límite mayor que los secundarios y éstos mayor que los terciarios;
- c) de la concentración respectiva del alcohol y del ácido. Con concentraciones equimoleculares (1 mol. de alcohol/1 mol. de ácido) el límite, en el caso: etanol + etanoico, es de 66,5 %. Si aumentamos la cantidad de alcohol (o de ácido) el límite será más elevado. Así con:

etanol	etanoico	límite
1 mol.	1 mol.	66,5 %
2 mols.	1 mol.	85,8 %
8 mols.	1 mol.	96,6 %

VELOCIDAD DE ESTERIFICACIÓN. Varía con:

- a) la temperatura. Para esterificar 66,5 % de etanol-etanoico se requiere:
 - 15 años operando a la temp. de 15º
 - 5 horas operando a la temp. de 150°

CHI

CHS

COO

- b) el alcohol. Es mayor para los alcoholes primarios que para los secundarios; los terciarios se esterifican muy lentamente.
- c) el ácido. La fuerza del ácido que aumenta el límite, acelera también la esterificación, debido a los iones H+.

REVERSIBILIDAD. La esterificación es reversible: el agua y el éster formados reaccionan entre sí, regenerando ácido y alcohol;

La saponificación en limitada, progresiva y reversible como la esterificación; ambas reacciones se limitan recíprocamente y cuando sus velocidades son iguales, se detienen en un estado de equilibrio.

PREPARACION DE ESTERES. (Métodos generales). — Los ésteres de ácidos minerales y de ácidos orgánicos se obtienen:

I. Por acción directa de un ácido sobre un alcohol, con un exceso de alcohol:

Para eliminar el agua formada se añade SO₄H₂ concentrado o ClH gaseoso.

II. Por acción de los cloruros de ácido sobre los alcoholes:

$$\begin{array}{c|cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ \hline CO.Cl & CH_2OH & CH_2 & CO.O-CH_2 \\ \hline cloruro de etanoilo & etanoilo & co.CH_2 & co.CH_2 \\ \hline \end{array}$$

PROPIEDADES GENERALES. — Los ésteres neutros son líquidos incoloros, neutros al tornasol, de olor agradable, volátiles, insolubles en el agua, solubles en alcohol y éter. Los ésteres de ácidos superiores son sólidos e inodoros.

Hidrólisis y saponificación. — La descomposición de los ésteres por el agua, llamada saponificación, se logra de varias maneras:

- a) por el vapor de agua sobrecalentado (150°-180°) y bajo presión;
- b) por soluciones acuosas diluídas de ácidos minerales fuertes: SO₄H₂, ClH; éstos actúan como catalizadores por sus cationes H⁺. En esos dos casos la saponificación debe llamarse "hidrólisis".
- c) por soluciones acuosas alcalinas: HONa, HOK, (HO)₂Ca, etc., se obtienen, no ya el ácido y el alcohol, sino la sal del ácido y el alcohol. Dicha reacción es propiamente una saponificación; esta denominación proviene de que los jabones se preparan tratando las grasas o aceites (ésteres de la glicerina) por soluciones alcalinas; las sales alcalinas obtenidas son los jabones.

La saponificación es mucho más rápida que la hidrólisis con H₂O o con ácidos; el metanoato de metilo, por ejemplo, se descompone con una velocidad 1.300 mayor por el HOK que por el ClH. La saponificación por las bases es además total y completa, porque la sal alcalina formada (jabón) no reacciona con el alcohol.

ESTERES MAS IMPORTANTES

- 1. Entre los ésteres procedentes de ácidos minerales los que presentan mayor interés son:
- a) los ésteres haloideos, o ésteres de: ClH, BrH, IH, ya descriptos en el capítulo XI: Derivados halogenados;

- b) los ésteres del ácido sulfhídrico: SH₂. Los ésteres ácidos del SH₂ son los tioles o tioalcoholes que hemos visto en el capítulo XIII.
- c) el éster nítrico de la glicerina, o nitroglicerina, que vamos a estudiar a continuación.
- 2. Entre los ésteres de ácidos orgánicos, los más importantes son los lípidos, o grasas, de los que hablaremos en la segunda parte del presente capítulo.

NITROGLICERINA NO₃—CH₂ NO₂—CH 227,05 1,60 NO₂—CH₀

E Peso mol. . . . 227,05 Densidad . . . 1,60

Sinonimia: Trinitrina, trinitrato de propanotriol.

Descubierta por H. Sobrero (1846), debe su celebridad e importancia a A. Nobel.

PREPARACION. En una mezcla de NO₃H fumante (3 partes) y de SO₄H₂ concentrado (5 partes), mantenida a la temperatura de 10°-15°, se vierte muy lentamente y agitando continuamente el líquido con una espátula de asta, una parte de glicerol puro y anhidro. Terminada la reacción se agrega agua, formando la trinitrina una capa aceitosa que se separa por decantación; luego se lava con agua y después con una solución de CO₃Na₂.

PROPIEDADES. Es un líquido siruposo, incoloro, denso. Insoluble en agua, soluble en metanol, éter, cloroformo. Por enfriamiento se solidifica a los 2º aproximadamente en una masa vítrea o en agujas que funden a 12º.

Explosivo. La nitroglicerina detona violentamente:

- 1) si se la calienta rápidamente hasta los 250° (punto de explosión);
- 2) por el choque o por la deflagración de una cápsula de fulminato. Al hacer explosión, se descompone en H_2O , CO_2 , N_2 , O_2 :

$$2 (NO_3)_3 - C_3H_5 \rightarrow 5 H_2O + 6 CO_2 + 3 N_2 + O$$

La explosión de 1 Kgr. desarrolla 1.455 grandes calorías, que elevan a unos 4.250° la temperatura de los gases desprendidos; éstos, que ocuparían 715 lts. a la temperatura de 0°, tienen un volumen de 9.200 lts. La fuerza (o presión producida por la explosión de 1 Kgr. de explosivo encerrado en un recipiente de 1 litro) se calcula en unos 12.240 kg/cm².

Dinamita-Pólvora. La trinitina es de manejo sumamente peligroso. En 1867, el ingeniero sueco A. Nobel mezclando la nitroglicerina con kieselguhr (tierra silícea) obtuvo la dinamita, masa plástica, que se puede manejar, moldear, cortar sin peligro alguno; detona solamente bajo la acción del fulminato.

En 1875, el mismo Nobel preparó la llamada dinamita-goma o gelatina explosiva, disolviendo dinitrocelulosa en nitroglicerina.

Más tarde, en 1889, F. Abel disolviendo trinitrocelulosa (65 %) en nitroglicerina (35 %) obtuvo la cordita o pólvora sin humo.

Usos. Fabricación de explosivos, de pólvoras, etc.

ACETATO DE AMILO (Etanoato de pentilo)

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH_3} \\ | \\ \mathsf{CO.O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \end{array} \circ \begin{array}{c} \mathsf{CH_3} \\ | \\ \mathsf{CO.O\,C_5\,H_{11}} \end{array} \begin{array}{c} \mathsf{CO.O\,C_5\,H_{11}} \end{array}$$

Echemos en un tuvo de ensayo, 2 partes de etanoico, 2 partes de alcohol amílico (pentanol-1) y 1 parte de ${\rm SO}_4{\rm H}_2$ concentrado.

Al calentar suavemente, se percibirá pronto un gratísimo olor a esencia de banana:

El acetato de amilo es un líquido incoloro, combustible. Excelente disolvente de nitrocelulosas, de celuloide, de las resinas.

ETANOATO DE ETILO

Sinonimia: Ester acético:

Para su preparación, propiedades químicas: ver páginas anteriores.

Es un líquido de olor agradable (olor de vinagrillo), incoloro, poco soluble en agua, muy soluble en alcohol, cloroformo y éter. Hierve a 77°.

Sus aplicaciones principales son: Preparación de esencias artificiales de frutas: esencias de miel, de pera, de durazno, de manzana, etc.; disolvente de resinas, nitrocelulosas; fabricación de cintas cinematográficas, de pólvoras sin humo, etc.

LIPIDOS

Se da el nombre de "lípidos" a los ésteres glicéricos que constituyen las materias grasas y a todos los ésteres que poseen análogas propiedades.

Se dividen en:

- 1) glicéridos o ésteres del triol glicerina y de ácidos grasos;
- 2) céridos, o ésteres de alcoholes superiores monovalentes; forman las ceras. 1

Sólo trataremos de los glicéridos.

LOS ACIDOS GRASOS que, esterificando parcial o totalmente el glicerol, constituyen los glicéridos son ácidos acíclicos ²:

1) el ácido palmítico (exadecanoico):

$$CH_3 - (CH_2)_{14} - CO.OH.$$

^{1.} Los glicéridos y los céridos son lipidos ternarios (C, O, H); hay además lipidos comptejos: fosfolípidos, fosfo-amino-lípidos, galactolípidos.

Sólo se conocen 2 aceites constituídos por ácidos cíclicos; el aceite de chaulmoogra y el aceite hidro-carpio.

- 2) el ácido esteárico (octodecanoico): CH₃ — (CH₂)₁₆ — CO.OH.
- 3) el ácido oleico (octodequeno-9-oico): CH₃ — (CH₂)₇ — CH = CH — (CH₂)₇ — CO.OH
- 4) el ácido butírico (butanoico), contenido en la manteca fermentada: CH3—CH2—CH2—CO.OH
- 5) el ácido caprílico (octanoico), que se halla en la manteca de vaca: CH₃—(CH₂)₆—CO.OH
 - 6) el ácido cáprico (decanoico), en la manteca de cabra: CH3—(CH2)8—CO.OH
- 7) el ácido aráquico (icosanoico), contenido en el aceite de maní: CH₃—(CH₂)₁₈—CO.OH
- 8) ácidos polietilénicos: linoleico, linolénico, ricinoleico..., contenidos en los aceites de lino, algodón, ricino.

EL GLICEROL o Glicerina, que junto con los ácidos nombrados, constituye las grasas naturales: mantecas, aceites, grasas, sebos, etc., ha sido estudiada ya anteriormente (ver pág. 158).

LOS ESTERES GLICERICOS, que resultan de la combinación de los ácidos grasos con el glicerol, pueden ser:

- 1) neutros o ácidos; salvo algunas excepciones, las grasas y aceites naturales son ésteres neutros de la glicerina.
- 2) simples o mixtos; si las tres funciones alcohol del glicerol están esterificadas por un mismo ácido o por ácidos distintos.

Los ésteres neutros más importantes que integran los cuerpos grasos naturales son:

- 1) el tripalmitato de glicerilo o palmitina;
- 2) el triestearato de glicerilo o estearina;
- 3) el trioleato de glicerilo u oleína.

El tripalmitato (exadecanoato de glicerilo) proviene de la unión de 3 mols. de ácido palmítico con 1 mol. de glicerina:

El triestearato (octodecanoato de glicerilo) es el resultado de la esterificación de 3 mols. de ácido esteárico por 1 mol. de glicerol:

El trioleato (octodequenoato de glicerilo) se forma con 3 mols. de ácido oleico y 1 mol. de glicerina:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & & & & & & & & \\ (CH_2)_7 & & & & & & & \\ CH & & & CH_2.\mathbf{OH} & & & & \\ CH & & + & CH.\mathbf{OH} \rightarrow \mathbf{3} \ \mathbf{H}_2\mathbf{O} + & & & \\ CH & & & CH_2.\mathbf{OH} & & \\ (CH_2)_7 & & & & & \\ (CH_2)_7 & & \\ (CH_2)_7 & & & \\ (CH_2)_7 & & & \\ (CH_2)_7$$

PROPIEDADES DE LOS GLICERIDOS. — Los glicéridos son blancos o amarillentos, untuosos al tacto, inodoros e insípidos. Manchan el papel, dejándolo translúcido. Su densidad varía de 0,88 a 096.

Solubilidad. — Las grasas y aceites son insolubles en agua, acetona, alcohol frío. Son solubles, y en todas proporciones, en éter, cloroformo, sulfuro de C, nafta, benceno.

Consistencia y fusibilidad. — Los glicéridos sólidos a la temperatura de 20° se llaman grasas. Tales son: manteca, sebo. Si son líquidos a dicha temperatura son aceites. La mayor o menor consistencia y fusibilidad de los cuerpos grasos depende de las proporciones relativas de los ésteres glicéricos que los constituyen; los ésteres de los ácidos: oleico, linoleico, aráquico... predominan en los aceites; en cambio la palmitina, la estearina, la butirina predominan en las grasas.

Las grasas funden fácilmente; antes de fundir se resblandecen, pasando por el estado pastoso.

Descomposición por el calor. — Calentados a temperaturas vecinas de 280°, los glicéridos se descomponen; la glicerina que entra en su constitución se deshidrata, formando acroleína o propenal, de olor repugnante:

Oxidación.—El oxígeno del aire oxida los glicéridos.

Aceites secantes. — Son los aceites constituídos por ésteres de ácidos etilénicos: oleico, linoleico, etc. Tales son: aceite de lino, aceite de cáñamo, tung-oil. Estos aceites

fijan el O del aire solidificándose. El poder secante aumenta por adición de óxidos y sales de Mn o de Pb.

Enranciamiento. — Las grasas y las mantecas, abandonadas al aire, se enrancian: se vuelven flúidas y adquieren olor desagradable. Ese fenómeno, bastante complejo, es debido a la acción de fermentos o diastasas hidrolizantes y oxidantes que provocan una saponificación parcial y la formación de cetonas y de aldehidos de olor ingrato.

Hidrogenación de los aceites. — Estando los aceites formados por ácidos no-saturados, éstos podrán fijar átomos de H sobre las dobles ligaduras, transformándose en saturados. La oleína, por ejemplo (octodequenoato de glicerilo) pasará a estearina (octodecanoato) por adición de 2 H sobre el doble enlace. La hidrogenación de los aceites, hoy día industrial, se logra por el método catalítico de Sabatier-Ipatiew.

La hidrólisis de los cuerpos grasos consiste en desdoblarlos en sus dos componentes (glicerina y ácido graso) mediante:

1) el vapor de agua sobrecalentado y bajo presión: 8 atms. y a la temp. de 170°. Pequeñas cantidades de (HO)₂Ca o vestigios de SO₄H₂ actúan como catalizadores de hidrólisis, acelerándola:

2) diastasas hidrolizantes. — Las semillas de ricino, por ejemplo, contienen una diastasa, la "lipodiastasa del ricino", que saponifica las grasas a 25° y en presencia de un ácido débil, con rendimiento de 90 % en 30 horas.

La saponificación emplea bases alcalinas: HONa, HOK. Se obtiene, entonces, no ya el ácido graso, sino la sal alcalina de dicho ácido, vale decir un jabón:

Saponificación rápida de una grasa. — Se puede obtener jabón en el laboratorio, procediendo como sigue: Se calienta aceite de oliva o de ricino en una cápsula de porcelana (fig. 54); se agrega la mitad (en peso) de una

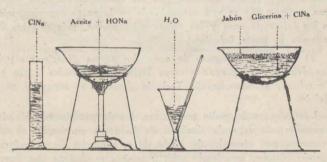


Fig. 54. — Saponificación rápida de una grasa.

solución concentrada de HONa, agitando continuamente. La saponificación se da por terminada cuando una porción de la masa líquida, sacada con una varilla de vidrio, se disuelve completamente en agua. Se añade entonces una solución concentrada de ClNa; el jabón, insoluble en agua salada y más liviano, sube a la superficie; la glicerina queda disuelta.

JABONES Y BUJIAS

E JABONES. Como acabamos de ver, los jabones son sales alcalinas de ácidos grasos: oleico, palmítico, esteárico. Se obtienen saponificando las grasas con lejías alcalinas: HONa, HOK.

En su fabricación se emplean sebos, grasas, aceites de oliva de calidad inferior, aceite de maní, de sésamo, etc. La preparación de jabones comprende 3 fases:

- 1) Empaste. Se calienta hasta ebullición una lejía de sosa cáustica de 10° Bé; se añade entonces grasa o aceite, removiendo continuamente la masa; después de 4-5 horas de ebullición se agrega una lejía más concentrada (de 20° Bé).
- 2) Relargaje. Consiste en añadir a la pasta jabonosa una lejía de sosa que contiene 30-40 % de ClNa. La saponificación sigue, pero el jabón formado, por ser insoluble en agua salada, forma grumos que se van acumulando en la parte superior, mientras las lejías de sosa y las aguas glicerinosas, más densas, descienden a la parte inferior.
- 3) Cocción. Después de sacar las aguas glicerinosas y las lejías débiles, se agregan nuevas lejías concentradas junto con sal marina y se hace hervir. Toda la glicerina se separa y queda el jabón.

Los jabones de sodio son duros, los de potasio son blandos. La consistencia depende también de la grasa empleada; el sebo de carnero, por ejemplo, da jabón duro, el aceite de oliva forma un jabón blando; mezclando sebo y aceites se obtiene una dureza conveniente.

Los jabones de tocador son los mismos que los jabones comunes, sólo que se fabrican con materias primas más puras y que se agregan a la pasta esencias y colorantes diversos.

- BUJIAS. En la industria de las bujías se da el nombre de estearina a la mezcla de ácidos esteárico y palmítico, con mayor proporción del primero. He aquí las diversas fases de la fabricación de las bujías esteáricas:
- Extracción de los ácidos grasos. Se logra por hidrólisis de los glicéridos con agua acidulada (SO₄H₂) o con agua calcárea [(HO)₂Ca] a alta temperatura (170°-180°) y bajo presión (8 atms.),

- 2) Purificación de los ácidos. Se obtiene mediante la destilación en una corriente de vapor de agua sobrecalentado (230°) (figura 55).
- 3) Eliminación del ácido oleico. Los ácidos grasos purificados son colocados en bolsas de tela, que se comprimen en una prensa, primero en frío, luego en caliente (40°); el ácido oleico, que es líquido a la temperatura ordinaria, fluye y se separa.

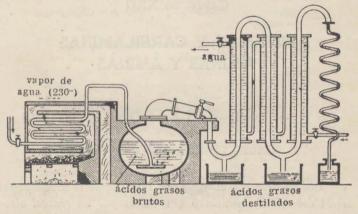


Fig. 55. — Destilación de los ácidos grasos.

- 4) Moldeado. La estearina que ha quedado en las bolsas, se funde y se echa en moldes cilíndricos en cuyo eje se halla tendida una mecha de algodón trenzado, ligeramente humedecido en una solución diluída de ácido bórico. Debido al trenzado, la mecha se consume poco a poco, se encorva y arde en el borde exterior de la llama; el ácido bórico forma con las cenizas una perla de vidrio fusible que hace innecesario el uso de despabiladeras.
- Blanqueo. Al salir de los moldes, las bujías se lustran y se blanquean por exposición a la luz y al aire húmedo.

CAPÍTULO XXII

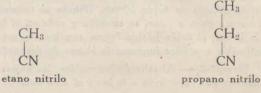
NITRILOS Y CARBILAMINAS AMINAS Y AMIDAS

I. NITRILOS

GRUPO FUNCIONAL: R - CN

Los nitrilos son cuerpos que resultan de la substitución del H del ácido cianhídrico (H—CN) por un radical alcohólico monovalente.

Nomenclatura: Para designar los nitrilos se agrega la palabra nitrilo al nombre del hidrocarburo.



El radical monovalente: —CN recibe el nombre de cianógeno.

PREPARACION DE NITRILOS. — Los nitrilos se obtienen:

M.E.

I. Calentando un cianuro alcalino con un ioduro alcohólico
en solución hidroalcohólica, en tubo cerrado. Ese procedimiento
da buenos resultados con los nitrilos de 6 o más carbonos. Los

primeros términos se preparan más bien destilando el cianuro con un sulfato alcohólico:

$$SO_4$$
 CH_3
 $+$ 2 KCN \rightarrow SO_4 K $_2$ $+$ 2 \mid CN

sulfato de metilo etanonitrilo

II. Por deshidratación de amidas con P₂O₅, SO₄H₂ concentrado, SOCl₂, etc. (Ver el cuadro general de funciones, pág. 74).

$$CH_3 - CO.NH_2 \rightarrow H_2O + CH_3 - CN$$

PROPIEDADES. — Los nitrilos son líquidos, de olor aromático, incoloros; los términos superiores son sólidos cristalinos.

Los primeros son solubles en agua.

Entre sus propiedades químicas debemos señalar su fácil hidrogenación y su hidrólisis.

Hidrogenación. — El H naciente y el H molecular en presencia de catalizadores transforman los nitrilos en aminas primarias:

$$CH_3 - CN + 4H \longrightarrow NH_2 - CH_2 - CH_3$$
etanonitrilo
etanonitrilo

Hidrólisis. — El H₂O caliente, las soluciones acuosas de ácidos minerales o de álcalis los hidrolizan o saponifican:

con H2O se obtiene una sal amónica orgánica:

con soluciones ácidas, se forma el ácido orgánico correspondiente al nitrilo y la sal amoniacal del ácido hidrolizante:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{CN} \end{array} + 2 \text{ H}_2 \text{O} + \text{CIH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{CO.OH} \end{array} + \text{CINH}_4$$

con soluciones alcalinas, dan NH₃ y la sal orgánica alcalina:

$$CH_3$$
— $CN + H_2O + HOK \longrightarrow CH_3$ — $CO.OK + NH_3$

II. CARBILAMINAS o ISONITRILOS

GRUPO FUNCIONAL: CN - R

Las carbilaminas, o isonitrilos, resultan de la substitución del H del ácido isocianhídrido: CN—H por radical alquilico monovalente.

Nomenclatura: se designan con el nombre del radical alcohólico, seguido de la palabra "carbilamina".

El grupo monovalente: CN — se llama isocianógeno.

Los 2 esquemas siguientes indican cómo se realiza la saturación de las valencias del Carbono y del Nitrógeno:

$$\begin{array}{ccc}
C & N & - & & = C & N & - \\
(I) & & & & & & & & & \\
\end{array}$$

Según el esquema (I) el N es pentavalente y el C saturado. En el (II), el Carbono no sería saturado (como ocurre en el CO) y el N sería trivalente. El esquema (II) es el más aceptado hoy día por las siguientes razones:

Hidrogenación de las carbilaminas. — Por el H naciente o por hidrogenación catalítica, los isonitrilos dan aminas secundarias, en las cuales el N es trivalente:

Hidrólisis. — Hidrolizadas con el $\rm H_2O$ a 180°, las carbilaminas dan metanoico y una amina primaria, en la cual el N es trivalente:

Productos de adición. — Los isonitrilos adicionan 1 átomo de O, 2 átomos de Cloro, que saturan las 2 valencias libres del C:

$$CN - CH_3 + Cl_2 \rightarrow Cl_2CN - CH_3$$

Los isonitrilos se diferencian de los nitrilos por el olor: los nitrilos tienen olor agradable; el de las carbilaminas es repugnante.

Calentados a altas temperaturas, los isonitrilos se transforman parcialmente en nitrilos:

$$CN - CH_3 \rightleftharpoons CH_2 - CN$$

ACIDO CIANHIDRICO H — CN

Peso molecular 27 Densidad 0,70

Ebullición 26º

Sinonimia: Nitrilo fórmico, metanonitrilo, ácido prúsico.

Se encuentra al estado libre en las hojas del laurelcerezo; al estado combinado forma la amigdalina contenida en las semillas amargas de las almendras, duraznos, etc., se forma en la destilación de la hulla, en la combustión del tabaco, etc.; el tinte azulino del humo de tabaco es debido a la combustión del HCN.

PREPARACION. - Se obtiene:

I. Descomponiendo los cianuros o los ferrocianuros mediante ácidos minerales:

$$2 \text{ KCN} + \text{SO}_4\text{H}_2 \longrightarrow \text{SO}_4\text{K}_2 + 2 \text{ HCN}$$

II. Deshidratando la metanamida o el metanoato amónico:

$$H$$
— $CO.NH_2 \longrightarrow H_2O + HCN$
 H — $CO.ONH_4 \longrightarrow 2 H_2O + HCN$

PROPIEDADES. — El HCN es un líquido incoloro, de olor a almendras amargas; hierve a 26° y cristaliza a —15°. Soluble en agua en todas proporciones.

El HCN anhidro es estable; sus soluciones acuosas, en cambio, son inestables, descomponiéndose rápidamente en metanoato amónico:

$$HCN + 2 H_2O \longrightarrow \begin{matrix} H \\ CO.ONH_4 \end{matrix}$$

Acidez. — El HCN es un ácido muy débil, más débil aun que el ácido carbónico, que, por lo tanto, descompone los cianuros. Siendo ácido débil, sus sales los cianuros se hidrolizan con gran facilidad.

El H naciente lo transforma en metilamina. El HCN y sus sales son tóxicos en extremo.

E CIANUROS. — Son las sales del HCN o del CNH. Se dividen en:

- I. Cianuros simples; son los que contienen un solo metal. Los más importantes son:
- a) los cianuros alcalinos: KCN, NaCN, empleados en galvanoplastia (dorado), en la preparación de ferrocianuros y ferricianuros, en la extracción de metales preciosos: Au, Ag (procedimiento por cianuración);
- b) el cianuro de plata; CNAg, usado para el plateado galvánico.

Los cianuros alcalinos y alcalino-térreos son solubles en agua, siendo estas soluciones inestables y muy venenosas. Los cianuros de metales pesados, v. gr.: Fe (CN)₂ son insolubles en agua, pero se disuelven en las soluciones de cianuros alcalinos, formando los

II. Cianuros complejos, o cianuros con 2 metales.

Fe $(CN)_2$ + 4 KCN \rightarrow [Fe $(CN)_6$] K₄ cianuro ferrocianuro de K ferroso (prusiato amarillo)

Fe $(CN)_3 + 3 KCN \rightarrow [Fe (CN)_6]K_3$ cianuro ferricianuro de K férrico (prusiato rojo)

El ferrocianuro de K reacciona con las sales férricas dando un precipitado de ferrocianuro férrico o azul de Prusia:

3 [Fe (CN)₆]K₄ + 4 Cl₃Fe \rightarrow 12 ClK + [Fe (CN)₆]₃ Fe₄ ferrocianuro de K

El ferricianuro de K reacciona con las sales ferrosas produciendo un precipitado de ferricianuro ferroso, o azul de Francia, o azul de Turnbull:

2 [Fe (CN) $_6$] K $_3$ + 3 SO $_4$ Fe \rightarrow 3 SO $_4$ K $_2$ + [Fe (CN) $_6$] $_2$ Fe $_3$ ferricianuro de K

Al disolverse en el agua, estos cianuros complejos se disocian en un catión: K+, Fe++, Fe+++ y un anión complejo: Fe(CN)₆. Por esa razón el anión se escribe entre corchetes,

III. AMINAS

GRUPOS FUNCIONALES:

NH = R NH < R N < R

Las aminas son compuestos que provienen de la substitución de uno (aminas primarias), dos (aminas secundarias), tres (aminas terciarias) átomos de H del NH₃ por radicales alquílicos.

Nomenclatura: Se designan las aminas enunciando los nombres de los radicales alcohólicos (empezando por el más sencillo), seguidos de la palabra "amina".

M.E. PR

PREPARACION (Métodos generales).

I. De las aminas primarias. — Se pueden obtener:

por deshidratación de una solución alcohólica de NH₃, en caliente (250°), en presencia de deshidratantes: Cl₂Zn anhidro, o catalíticamente.

$$CH_3$$
— CH_2OH + NH_2H \rightarrow H_2O + NH_2 — CH_2 — CH_3

I. De las aminas secundarias. — Se preparan:

por deshidratación de una solución alcohólica de una amina primaria:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{NH}_2 \\ \downarrow & + \downarrow \\ \text{CH}_2\text{OH} & \text{CH}_2\text{--CH}_3 \end{array} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{--CH}_3 \end{array}$$

III. De las aminas terciarias. — Se obtienen por deshidratación de soluciones alcohólicas de aminas secundarias, con Cl₂Zn anhidro o por catálisis:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + \text{NH} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} \ + \ \text{N} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

PROPIEDADES DE LAS AMINAS (alifáticas)

Físicas. Las 3 metilaminas y la etilamina primaria son gaseosas; las demás son líquidos de aspecto oleaginoso; las superiores son sólidas.

Tienen mucho parecido con el amoníaco: el olor, análogo al del NH₃; la solubilidad: son muy solubles en agua. En las aminas líquidas y sólidas, a medida que aumenta el número de C, disminuye el olor amoniacal y la solubilidad.

Químicas. Las propiedades químicas son también semejantes a las del amoníaco:

Reacción básica: Las soluciones acuosas de aminas tienen carácter básico más acentuado que el NH₃.

Sales amoniacales: Reaccionan con los ácidos minerales enérgicamente dando sales sólidas, incoloras, cristalinas, muy solubles en agua y alcohol, como las sales amoniacales inorgánicas; lo mismo que en éstas, el N es pentavalente:

$$NH_2$$
— CH_3 + CIH \longrightarrow H N
 CH_3
 H
metilamina cloruro de metilamonio

$$NH_2$$
 + NO_3H \longrightarrow NO_3 \longrightarrow \longrightarrow NO_3 \longrightarrow NO_3 \longrightarrow NO_3 \longrightarrow NO_3 \longrightarrow NO_3 \longrightarrow NO_3

Acción de las bases fijas sobre estas sales. — Así como las sales amoniacales inorgánicas son descompuestas por las bases fijas: HONa, HOK con formación de amoníaco (ver Química Inorgánica: preparación del NH₃), así también las sales de las aminas, tratadas por dichas bases, producen aminas:

$$\begin{array}{c} \text{CI} \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{HOK} \longrightarrow \text{CIK} + \text{H}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

cloruro de metilamonio

METILAMINAS. — Monometilamina: NH2—CH3.

Se halla en los productos de destilación de la madera, en los residuos y melazas de las azucareras. Es un gas de olor a amoníaco. Es muy soluble en agua; es el más soluble de todos los gases conocidos: 1150 vols, en 1 vol. de agua a 12°. Es combustible y arde con una llama amarillenta.

Dimetilamina: Es un gas de olor repugnante a pes-CH₃ cado podrido. Se licúa a 8°. Se utiliza como "acelerador" en la vulcanización del CH₃ caucho.

Trimetilamina: Se extrae de las vinazas de remolacha o de la salmuera de arenques. Es un gas licuable a 3°5. Calentado al rojo blanco se disocia en ácido cianhídrico y metano.

En el capítulo XXVII estudiaremos otra amina de suma importancia, la fenilamina o anilina.

IV. AMIDAS

GRUPOS FUNCIONALES:

$$R-CO-NH_2$$
 $R-CO$
 $R-CO$
 $R -CO$
 $R -CO$
 $R -CO$
 $R -CO$
 $R -CO$
 $R -CO$

Las amidas resultan de reemplazar uno (amidas primarias), dos (amidas secundarias), tres (amidas terciarias) átomos de H del NH_3 por radicales ácidos monovalentes.

Nomenclatura. Se designan las amidas con los nombres de los hidrocarburos, seguidos de la palabra "amida".

PREPARACION. - Las amidas se obtienen:

I. Por deshidratación de sales orgánicas amoniacales, mediante el calor (280°). Ver cuadro de las funciones, pág. 74.

$$CH_3$$
— $CO.O$ — NH_4 $\xrightarrow{\theta}$ H_2O + CH_3 — $CO.NH_2$

II. Por acción del amoníaco sobre los cloruros de ácido: CH_3 —CO.CI + 2 NH_3 \rightarrow $CINH_4$ + CH_3 —CO— NH_2

$$CO.Cl_2 + 4 NH_3 \rightarrow 2 CINH_4 + CO < NH_2 Cloruro de carbodiamida (urea) carbonilo$$

PROPIEDADES. — Las amidas son sólidas, cristalinas, con excepción de la metanamida (H — CO.NH₂) que es un líquido siruposo.

Las primeras son solubles en agua; todas son solubles en alcohol y en éter.

La temperatura de ebullición es mucho más elevada que la de los ácidos correspondientes:

Metanoico . . 100°5 Metanamida . . 193° Etanoico . . 118° Etanamida . . 222°

Las amidas son químicamente neutras.

Hidratación. — Hervidas con soluciones alcalinas o ácidas, fijan una molécula de agua, dando sales amónicas:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO.NH_2 \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO.ONH_4 \end{array}$$

Deshidratación. — Bajo la acción de los deshidratantes, pierden una molécula de agua, originando nitrilos (ver preparación de nitrilos: II).

$$CH_3 - CO \cdot NH_2 \longrightarrow H_2O + CH_3 - CN$$

Hidrógeno metálico. — Un átomo de H del grupo: —NH₂ de las amidas primarias tienen carácter metálico, pudiendo ser substituído por metales: Na, Hg, etc.

Entre todas las amidas sobresale por su importancia la carbodiamida o carbamida, comúnmente llamada utea.

$$\mathbf{U} \mathbf{R} \mathbf{E} \mathbf{A}$$
 $O=C < NH_2$

Peso molecular . . . 60,03 Densidad 1,33

Fusión 133°

Es una diamida que proviene de reemplazar los 2 hidroxilos del ácido carbónico por 2 grupos: —NH₂.

$$CO \stackrel{OH}{\longrightarrow} CO \stackrel{NH_2}{\longrightarrow} NH_2$$

Descubierta por Rouelle (1773) en la orina humana. Wöhler la preparó por síntesis (1825).

Se halla en la orina del hombre (20-25 grs. por litro), como producto último de la desasimilación de las substancias proteicas; existe también en la orina de los mamíferos, reptiles, aves, etc.; en el sudor, en la sangre.

PREPARACION. — I. A partir de la orina. Se concentra la orina por evaporación; luego se agrega NO₃H, formándose nitrato de urea, poco soluble, que cristaliza por enfriamiento y se separa por filtración. El nitrato, tratado en agua caliente con CO₃Ba, se descompone.

 $2~\mathrm{CO(NH_2)_2,NO_3H+CO_3Ba} \rightarrow \mathrm{(NO_3)_2Ba+CO_2+H_2O+2CO(NH_2)_2}$

La mezcla: (NO₃)₂Ba + Urea, echada en alcohol, deja un precipitado de nitrato de Ba insoluble; la solución alcohólica de urea se evapora quedando la urea cristalizada.

II. Por síntesis (Wöhler, 1825): Evaporando una solución acuosa de isocianato de NH4:

$$O = C = N - NH_1 + \theta \longrightarrow CO \xrightarrow{NH_2} NH_2$$
isocianato de amonio urea

PROPIEDADES. — La urea es sólida; cristaliza en grandes prismas incoloros, que funden a 133°. Es soluble en agua, menos soluble en alcohol, poco soluble en el éter.

Acción del calor. — A la temperatura de 160°-170°, dos moléculas de urea se condensan con eliminación de una molécula de NH₃; el producto resultante, llamado biuret, da una coloración violada en presencia de SO₄Cu fuertemente alcalinizado:

$$\begin{array}{c} \text{CO} \left\langle \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} + \left. \begin{array}{c} \text{CO} \right\rangle \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} & \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{NH} \left\langle \begin{matrix} \text{CO} \color{red} \color{blue} \color{blue}$$

Hidrólisis. — La urea es hidrolizada por la acción del fermento "Micrococcus ureae", que transforma la urea en carbonato de amonio:

$$CO (NH_2)_2 + 2 H_2O \longrightarrow CO_3 < NH_4 NH_4$$

Acción del HONa sobre la urea. — Los hidróxidos alcalinos descomponen la urea en caliente, transformándola en carbonato alcalino y amoníaco:

$$CO \left\langle \begin{array}{c} NH_2 \\ NH_2 \end{array} \right. + 2 \text{ HONa} \longrightarrow CO_3Na_2 + 2 \text{ NH}_3$$

En una cápsula de porcelana se calienta una solución concentrada de HONa a la cual se ha añadido un poco de urea cristalizada; después de empezada la ebullición, al echar unas gotas del reactivo de Nessler, se forma un precipitado rojo-anaranjado.

La investigación del N por la cal sodada es una aplicación de esa acción de los hidróxidos alcalinos sobre las aminas, las amidas, etc.

Oxidación. — La urea es oxidada por los hipocloritos, los hipobromitos alcalinos, dando cloruros, bromuros, CO₂, H₂O y N₂. La determinación cuantitativa de la urea en la orina se hace oxidándola con una solución alcalina de hipobromito de K:

CO
$$(NH_2)_2 + 3 BrOK \rightarrow 3 BrK + CO_2 + 2 H_2O + N_2$$

La dosificación se efectúa con los ureómetros; uno de los más usados es el de Neveu (fig. 56). Con una

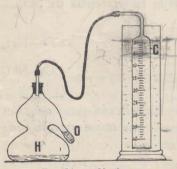


Fig. 56. — Ureómetro.

pipeta graduada se colocan en O 2 cc. de orina; luego en H se vierten 10 cc. de hipobromito sódico con un exceso de soda cáustica. Un tubo de goma une el frasco con una campana graduada C llena de agua e invertida en una probeta con agua. Se inclina el frasco para que la orina se vierta toda sobre el hipobromito. El CO₂ que se

desprende es fijado por el HONa, mientras el N va a la campana. Para obtener el volumen de N se levanta la campana hasta igualar los niveles del agua en la campana y en la probeta. Las tablas ureométricas indican la cantidad de urea correspondiente a dicho volumen.

ACIDO URICO o 2-6-8 trioxi-purina

Peso molecular . . . 168,05 Densidad 1,90 NH——

CO

CO

CO

NH——

CO

NH——

CO

NH——

CO

Es un diureido bicíclico heterocíclico, constituído por un ciclo exagonal y uno pentagonal.

Proviene de la descomposición de las substancias proteicas; encuéntrase:

- 1) en los excrementos de aves (uratos de K, Na, NH_4), v. gr. en el guano que contiene 25 %;
 - 2) en la orina seca de las serpientes;
- en los cálculos vesicales del hombre y animales carnivoros. El ácido úrico en el organismo produce artritismo, gota, reumatismo, etc.

Se extrae del guano, de la orina de serpientes.

Propiedades. — Es sólido, cristalino, incoloro, muy poco soluble en agua: 1 gr. se disuelve en 15 litros a los 20° y en 2 litros a 100°.

Con las bases forma uratos ácidos y uratos neutros; éstos son muy poco solubles en agua, salvo los uratos de litio y de piperazina; de ahí el empleo de las sales líticas y de la piperazina en la medicación del artritismo, del reumatismo.

E

CAPÍTULO XXIII

COMPUESTOS CICLICOS

Los hidrocarburos y derivados que hemos estudiado hasta ahora son compuestos acíclicos o de cadena abierta.

Existen otros compuestos (hidrocarburos y derivados) en los cuales los átomos forman una cadena cerrada y que llevan por esta razón el nombre de compuestos cíclicos. La cadena cerrada se llama núcleo.

Los compuestos cíclicos se dividen en:

I. Isocíclicos y Heterocíclicos, según que la cadena cerrada o núcleo esté formada por átomos de Carbono exclusivamente, o por átomos de C y de otros elementos:

II. Saturados y No-saturados. — Los átomos que constituyen el núcleo pueden estar unidos por:

una sola valencia o ligadura; los compuestos son entonces saturados:

$$CH_2$$
 H_2C CH_2 H_2C CH_2 CH_2

dobles enlaces: se tienen entonces compuestos nosaturados:

COMPUESTOS BENCENICOS. — Entre todos los compuestos cíclicos, los no-saturados constituídos por núcleos de 6 átomos de Carbono, unidos por enlaces dobles y simples alternativamente, son los más importantes.

Dichos compuestos se llaman:

bencénicos, por derivar todos del benceno; aromáticos, debido al olor agradable que despiden

muchos derivados del benceno: bálsamo de Tolú, benjuí, esencia de almendras amargas, esencia de vainilla, etc.

Antes de emprender el estudio de los Compuestos aromáticos, vamos a dar la nomenclatura de las principales funciones aromáticas.

FUNCIONES- AROMATICAS (NOMENCLATURA)

I. HIDROCARBUROS BENCENICOS

Los hidrocarburos bencénicos son los que tienen por lo menos un núcleo bencénico. Derivan todos del hidrocarburo fundamental, el benceno, constituído por una cadena cerrada de 6 átomos de Carbono. El benceno, se representa por un exágono, llamado "exágono de Kekulé", en el cual los 6 átomos de C están unidos por ligaduras dobles y simples alternativamente.

Bencénicos mononucleares y plurinucleares. — El benceno y sus homólogos constan de un solo núcleo bencénico; son mononucleares:

Otros hidrocarburos tienen varios núcleos, que pueden ser:

Núcleos distintos, unidos por sus vértices o por cadenas abiertas, tales como:

Núcleos condensados, siendo uno de ellos (a lo menos) un núcleo bencénico:

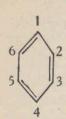
Por el momento, sólo consideraremos el benceno y sus homólogos.

BENCENO

Los átomos de Carbono del núcleo bencénico se numeran de 1 a 6, como lo indica el esquema adjunto.

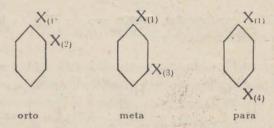
Los H del benceno pueden ser substituídos por: radicales alcohólicos, hidroxilos, átomos de halógenos, grupos monovalentes: —NO₂, —NH₂, —SO₃H, etc.; resultan así hidrocarburos homólogos, fenoles, derivados halogenados, nitrados, sulfonados, aminados, etc.

Productos de substitución: isomería de posición. —

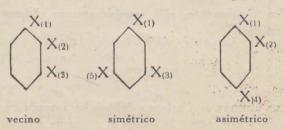


Debemos recordar aquí que la distinta posición de los grupos substituyentes da origen a los isómeros de posición (pág. 76). En consecuencia si representamos por X el grupo substituyente, notaremos que:

- 1) los productos monosubstituídos no tienen isómeros, porque los 6 átomos de Carbono del núcleo son iguales.
- 2) los productos bisubstituídos tienen 3 isómeros: orto (1-2) o (1-6); meta (1-3) o (1-5); para (1-4).



3) los productos trisubstituídos tienen también 3 isómeros posibles: vecino (1-2-3) o (1-6-5) o (1-2-6); simétrico (1-3-5); asimétrico (1-2-4) o (1-2-5) o (1-3-6).



4) los productos tetrasubstituídos son posibles también en 3 posiciones: vecino: (1-2-3-4); simétrico: (1-2-4-6); asimétrico: (1-2-3-5).

Los pentasubstituídos y los exasubstituídos no tienen isómeros.

Benceno o Feno; radical "fenil". El benceno: C_RH_R se llama también feno. Ahora bien, cuando se substituye un H del benceno por una cadena lateral o por un grupo funcional, se puede, en la nomenclatura oral:

- considerar el núcleo como cadena principal, llamándola "benceno" y la cadena lateral como radical con su nombre propio:
- 2) tomar la cadena lateral como cadena principal y el núcleo como radical substituyente; en este caso, el núcleo bencénico se llamará fenil. Ejemplos:

El benceno se representa, como se ha dicho, por un exágono que tiene CH en cada vértice y ligaduras alternativamente dobles y simples. En la práctica, para comodidad de escritura, se suprimen los CH y las dobles ligaduras, escribiendo solamente los grupos substituyentes. Así:

HOMOLOGOS DEL BENCENO

Resultan de substituir uno o varios H del benceno por radicales hidrocarbonados.

Nomenclatura. — Los ejemplos que van a continuación indican con claridad suficiente cuáles son las reglas de nomenclatura. En la nomenclatura escrita, los prefijos: orto, meta, para y las palabras: vecino, simétrico, asimétrico, se representan por las iniciales: o-, m-, p-, v-, s-, a-. Las plazas de las cadenas pueden señalarse también con números:

II. DERIVADOS HALOGENADOS

Los derivados halogenados provienen de reemplazar los H del benceno o de sus homólogos por átomos de halógeno.

Sin necesidad de enunciar reglas y recordando los prefijos que señalan las posiciones, bastarán los siguientes ejemplos:

v-triclorobenceno s-triclorobenceno a-tr

a-triclorobenceno

III. DERIVADOS NITRADOS Y SULFONADOS

Los derivados nitrados resultan de la substitución de los H nucleares del benceno y homólogos por el radical monovalente: —NO₂ (nitro).

Se obtienen por acción del NO₃H sobre dichos hidrocarburos. Según el número y posición de los grupos:
—NO₂ tendremos:

Los derivados sulfonados provienen de substituir los H nucleares por el grupo monovalente: —SO₃H (sulfónico).

Se preparan por acción del SO₄H₂ concentrado sobre los hidrocarburos. Reciben el nombre de "ácidos sulfo-aromáticos". Su nomenclatura se deduce fácilmente de los dos ejemplos siguientes:

$$-SO_3H$$
 $-SO_3H$
 $-SO_3H$

ácido benceno-sulfónico

ácido m-benceno-disulfónico

IV. FUNCION "FENOL"

Los fenoles son cuerpos que resultan de substituir uno o varios H nucleares por otros tantos hidroxilos.

Su nomenclatura es muy sencilla, como puede verse en los ejemplos que siguen:

Los fenoles derivados del naftaleno y del antraceno se llaman naftoles y antroles respectivamente.

V. FUNCIONES "ALCOHOL", "ALDEHIDO", "ACIDO"

Las funciones "alcohol" (primario y secundario), "aldehido" y "ácido" son funciones primarias (o secundarias). Por lo tanto, no pueden encontrarse en un Carbono nuclear bencénico; efectivamente, todos los C que integran el núcleo bencénico son Carbonos terciarios, unidos a otros 2 átomos de C por 3 ligaduras.

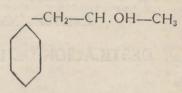
Por consiguiente, las funciones "alcohol primario", "alcohol secundario", "aldehido", "ácido", son funciones extranucleares, que sólo pueden hallarse en las cadenas laterales unidas al núcleo.

ALCOHOLES

Los alcoholes aromáticos se obtienen reemplazando átomos de H por hidroxilos en las cadenas laterales de los hidrocarburos aromáticos. Ejemplos:



benceno-metilol o fenil-metanol o alcohol bencílico



benceno-propilol-2 o fenil-propanol-2



benceno-metilal o fenil-metanal o aldehido benzoico

ALDEHIDOS

Los aldehidos aromáticos derivan de los alcoholes aromáticos primarios, por eliminación de 2 H del grupo —CH₂OH.

ACIDOS

Los ácidos aromáticos derivan de los alcoholes primarios aromáticos o de los aldehidos aromáticos por oxidación.

benceno-metiloico o ácido benzoico

o-benceno-dimetiloico ácido ortoftálico

CAPÍTULO XXIV

DESTILACION DE LA HULLA

Práctica de laboratorio: destilar hulla; productos resultantes.

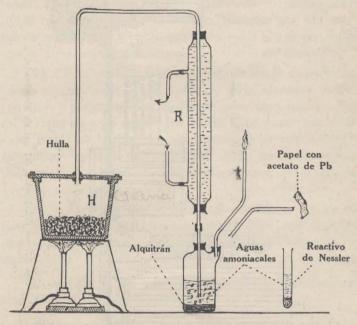
En una retorta H de tierra refractaria o de fundición, bien cerrada, coloquemos hulla desmenuzada y calentemos fuertemente. Observamos pronto un burbujeo en el frasco de Wolff y el desprendimiento, por el tubo t, de un gas combustible que arde con llama azulada. Si acercamos al extremo del tubo un papel humedecido en una solución de acetato de plomo, notamos que se vuelve negro; lo que es indicio de la presencia de SH₂. ¹

Vemos también depositarse en el fondo del frasco un líquido negro, viscoso: es alquitrán. Terminada la destilación decantemos el agua del frasco y filtrémosla; al añadirle algunas gotas del reactivo de Nessler (2 IK, I₂Hg, HOK), se forma un precipitado rojo-anaranjado; de donde deducimos que esa agua debe contener NH₃ o sales amoniacales.

Si abrimos entonces la retorta, encontraremos carbón esponjoso y liviano: es el cok; sobre las paredes observamos un depósito gris-negro, compacto y duro de carbón de retorta.

Por formarse sulfuro de plomo negro: (CH₈—CO,O)₂Pb + CH₂ → 2 CH₃—CO,OH + SPb

DESTILACION DE LA HULLA. — La operación que acabamos de efectuar se realiza en las industrias del gas de alumbrado y del cok metalúrgico, dos industrias gemelas, que, con fines distintos, tratan la misma materia prima (la hulla), por idéntico procedimiento (carbonización en recipientes cerrados) y proporcionan los mismos productos y subproductos.



Fabricación del gas de alumbrado. — Requiere cuatro operaciones: destilación de la hulla; purificación física; purificación química; almacenamiento.

1) Destilación. Se coloca la hulla en unas retortas semi-cilíndricas de tierra refractaria C que se calientan progresivamente en hornos especiales (9-12 retortas en cada horno), hasta alcanzar una temperatura de 1.100°. La mezcla de gases y otros productos volátiles pasan por un recipiente cilíndrico B con agua, llamado barrilete (fig. 57).

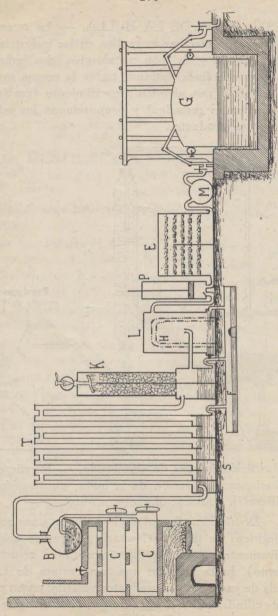


Fig. 57. — Fabricación del gas de alumbrado.

- 2) Purificación física. En el barrilete se condensan los alquitranes pesados. La mezcla gaseosa circula luego dentro de los tubos de órgano o serie de tubos en U invertidos sobre una caja S, o condensador, llena de agua que retiene una porción de compuestos amoniacales y de alquitranes livianos. El extractor K (o scrubber), lleno de cok, consta de dos compartimientos separados por un tabique; una fina lluvia de agua acidulada condensa casi todos los compuestos amoniacales remanentes. Un condensador de alquitrán H, constituído por chapas metálicas agujereadas retiene las últimas partículas de alquitrán.
- 3) Purificación química. Después de la depuración física, el gas contiene todavía CO₂, SH₂, cianuros, sulfocianuros, y pequeñas cantidades de sales amoniacales. Para librarlo de esas impurezas, se lo hace pasar por unas cajas metálicas E; las primeras contienen aserrín húmedo que retiene los últimos vestigios de NH₃; en las otras hay una mezcla de aserrín, óxido férrico, yeso, cal apagada (mezcla de Laming). ¹
- 4) Almacenamiento. El gas purificado se recoge en grandes campanas de hierro G, invertidas sobre tanques de agua (gasómetros), de donde sale por las cañerías de distribución.

Composición del gas de alumbrado. ² La composición aproximada es la siguiente:

Hidrógeno .	,	54 %	Hidrocarburos	4 %
Metano		30 %	Nitrógeno	3,5%
Oxido de C.		5,5%	Otros productos	3 %

^{1.} La cal fija el CO_2 ; el Fe_2O_3 reacciona con el SH_2 y con el HCN dando:

 $Fe_2O_3 + 3 SH_2 \longrightarrow 2 SFe + S + 3 H_2O$ $Fe_3O_3 + HCN \longrightarrow ferrocianuros ferroso y férrico.$

^{2.} El gas de la Cía. Primitiva de Gas, de Buenos Aires, contiene el metano y el etano producidos por la destilería de petróleo de la Cía. Diadema.

En Buenos Aires el consumo anual de gas (de la Cía. Primitiva del Gas) es de unos 75.000.000 mts. cúbicos. Poder calorífico del gas: 4.500 cal-gr.

PRODUCTOS DE LA DESTILACION. — De la carbonización de la hulla, se obtienen:

- 1) Productos gaseosos: gas de alumbrado; además NH₃, CO₂, SH₂, que son eliminados por purificación física y química del gas.
- 2) Productos líquidos: alquitranes, aguas amoniacales (= solución acuosa de NH₃ y sales amoniacales).
 - 3) Productos sólidos: cok y carbón de retorta.

Una tonelada de hulla da, como término medio: 700 kgs. de cok, 60 kgs. de alquitrán, 80 kgs. de aguas amoniacales, 270-300 mts. cúbicos de gas. Los subproductos particularmente los derivados del alquitrán, han adquirido en la industria moderna una importancia de primer orden.

SUBPRODUCTOS DEL GAS. — Las principales industrias derivadas del gas son las de:

- 1) Alcohol sintético, que aprovecha el etileno contenido en el gas: 2 % y hasta 7 % en los gases de los hornos de cok. (Véase: preparación del etanol, 3er. procedimiento, pág. 151).
- 2) Amoníaco sintético, que se obtiene a partir de los elementos: Nitrógeno, extraído del aire líquido; Hidrógeno, contenido en el gas: 54 %.
- 3) Benzol. El benzol es una mezcla de hidrocarburos aromáticos: benceno (75 %), tolueno (15 %), xilenos (9 %) y otros. El gas de alumbrado contiene 30-40 grs. de benzol por metro cúbico. La recuperación de ese producto de gran valor industrial, iniciada en Europa durante la guerra 1914-1918 para la fabricación de explosivos, se practica actualmente en casi todos los países. El desbenzolado del gas se efectúa de dos maneras:

- a) POR DISOLUCIÓN en aceites pesados de alquitrán, aceites de petróleo, tetralina, etc.
- b) POR ABSORCIÓN mediante el carbón activado.

 1 Para desbenzolar los aceites o el carbón, basta calentarlos y condensar los productos volátiles.

SUBPRODUCTOS DEL ALQUITRAN. — El alquitrán de hulla, antiguamente desechado como inútil o de poco interés, es una riquísima fuente de los más variados y valiosos subproductos.

Ese líquido viscoso, negro, de olor empireumático, es una mezcla muy compleja 2 de:

hidrocarburos aromáticos: benceno, tolueno, xilenos, naftaleno, antraceno y homólogos;

hidrocarburos acíclicos (parafinas, olefinas);

compuestos aromáticos oxigenados: fenoles, cresoles, xilenoles, etc.;

compuestos nitrogenados y sulfurados: aminas, piridina, quinolina, picolinas, tiofeno y homólogos.

La separación de todos aquellos productos requiere varias operaciones, siendo la primera:

Destilación del alquitrán. El alquitrán, previamente deshidratado, se destila calentándolo lenta y progresivamente en retortas de fundición y recogiendo los productos condensados, que se dividen en:

- 1) aceites livianos, que destilan hasta 170°; contienen principalmente benzol, solvente-nafta, piridina, quinolina;
- 2) aceites medios, que pasan entre 170-230°; están constituídos por fenol, naftaleno, piridina, tiofeno, etc.;

^{1.} Carbón activado. Es carbón de gran poder de absorción; puede absorber hasta 70° % de su peso de benzol. Se prepara a partir de la turba, tratada con ácido fosfórico, calcinada a altas temperaturas y lavada con CIH.

^{2.} La composición del alquitrán varía con la hulla empleada y con la temperatura de destilación,

- 3) aceites pesados, entre 230-270°, formados por naftaleno, cresoles (metil-fenoles), piridina y quinolina;
- 4) aceites antracénicos, que se recogen entre 270-350°. Contienen todavía algunos fenoles y cresoles, pero sobre todo antraceno y otros hidrocarburos aromáticos de núcleos condensados: fluoreno, fenantreno, etc.

Queda un residuo pastoso, la *brea*, que se utiliza en la preparación de asfaltos, de barnices y de aglomerados de carbón.

EXTRACCION DEL BENCENO Y TOLUENO. — Los aceites livianos de alquitrán, constituídos principalmente por benzol (benceno, tolueno, xilenos, etc.) con-

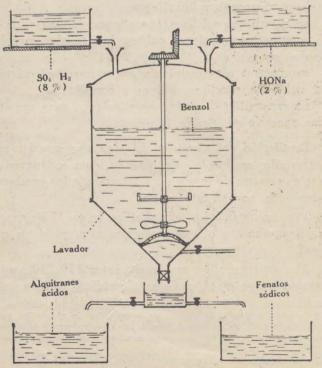
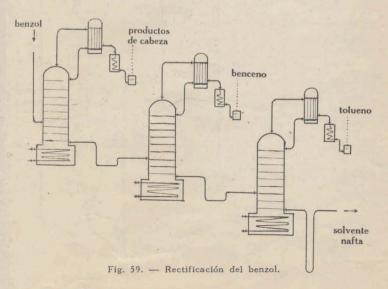


Fig. 58. — Lavado del benzol.

tienen también algunos fenoles, carburos no-saturados y bases nitrogenadas. La separación de los hidrocarburos: benceno y tolueno, que son los más importantes y forman el 90 % de los aceites livianos, se logra por:

- 1) un lavado ácido: (SO₄H₂ al 8 %), que resinifica los hidrocarburos no-saturados y fija las bases nitrogenadas (fig. 58);
- 2) un lavado alcalino con una solución al 2 % de HONa que se combina con los fenoles dando fenatos. Queda así el benzol lavado, el cual, junto con el benzol extraído del gas de alumbrado, se somete a
- 3) una rectificación, con objeto de separar el benceno (p. de ebull.: 80°) y el tolueno (p. de ebull.: 110°), de los xilenos (p. de ebull.: 138-140°) y demás hidrocarburos. La fig. 59 representa esquemáticamente una planta de rectificación. En una primera columna, calentada con vapor a temperaturas menores que 80°, destilan los productos de cabeza; en la segunda columna (temp.: 80-90) destila el benceno; la tercera (temp.: 110-120°)



separa el tolueno de los demás hidrocarburos: xilenos, etil-benceno, cumeno, etc., cuya mezcla forma el "solvente-nafta", que encuentra aplicación como disolvente en las industrias de los barnices y perfumes.

EXTRACCION DE LOS FENOLES. — Tratando los aceites medios con una lejía de sosa cáustica, los fenoles se combinan dando fenatos sódicos; se decanta y se agrega un ácido mineral: ClH, SO₄H₂, que precipita los fenoles. Una rectificación bajo presión reducida separa los fenoles de los cresoles (metil-fenoles).

USOS DE LOS PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.

— Véase el cuadro y nótese que las industrias más importantes, alimentadas por los derivados del alquitrán son las de materias colorantes, de explosivos y de productos medicinales.

CAPÍTULO XXV

HIDROCARBUROS AROMATICOS

BENCENO

Peso mol.: 78,05 Dens.: 0,89 Ebullición: 80°

PREPARACION. — El benceno se prepara:

- I. Industrialmente: a) por destilación fraccionada de los aceites ligeros de alquitrán; una rectificación subsiguiente da xilenos, toluenos, benceno (pág. 303);
- b) por debenzolado del gas de alumbrado y del gas de los hornos de cok (pág. 300).

II. En los laboratorios:

a) a partir del benzoato de Ca o del ácido benzoico, calentándolos con hidróxido de Ca y óxido de Ca respectivamente:

$$C_6H_5$$
— $CO.O$ C_6H_5 — $CO.O$ C_6H_6 C_6H_6 C_6H_6 C_6 C_6

$$C_6H_5$$
— $CO.OH + CaO \rightarrow CO_3Ca + C_6H_6$
ácido benzoico benceno

b) sintéticamente a partir del acetileno. El etino sometido a la temperatura del rojo, se polimeriza: 3 moléculas de etino dan una molécula de benceno.

Se calienta acetileno durante varias horas en un tubo curvo (fig. 61); después de enfriado, notaremos que el volumen del gas encerrado en el tubo ha disminuído y veremos unas gotas de aspecto aceitoso sobre las paredes del tubo; limpiando el tubo con un poco de ácido ní-

trico concentrado, percibiremos el olor del nitrobenceno, o esencia de Mirbana; el acetileno se ha pues transformado en benceno.

PROPIEDADES DEL BEN-CENO. — El benceno puro es un líquido de olor agradable, móvil, más liviano que el agua, casi insoluble en ella; soluble en todas proporciones en alcohol, éter, cloroformo.



Fig. 61. — Polimerización del acetileno.

Disolvente excelente del I, del S, del P, de las grasas, de la resina, del caucho, etc.; pero presenta el grave inconveniente de ser:

Inflamable. — Arde con llama brillante, fuliginosa, a causa de la fuerte proporción de C. La combustión completa del C₆H₆ produce 9.900 Cal-Kilog., o sea 8.800 Cal. por litro:

 $2 C_6 H_6 + 15 O_2 \longrightarrow 12 CO_2 + 6 H_2 O + 9.900 Cal/Kig.$

Reacciones de adición.—El benceno es un compuesto no saturado; parece que debería dar fácilmente productos de adición; pero al contrario, adiciona con gran dificultad:

- a) los halógenos, bajo la acción prolongada de la luz solar. Echemos unas gotas de C_6H_6 en un frasco lleno de cloro y expongamos la mezcla a los rayos solares; después de algún tiempo se forman humos blancos y se depositan en las paredes del frasco unos cristales de exacloruro de benceno: $C_6H_6Cl_6$;
- b) el hidrógeno, en presencia de Ni reducido y a la temperatura de 200°, formando dihidruro, tetrahidruro, exahidruro de benceno o cicloexano: C₆H₁₂.

Reacciones de substitución. — Son mucho más fáciles de conseguir que las anteriores. Recuérdese que, sea cual fuera el substituyente, hay

un solo producto monosubstituído; tres productos bisubstituídos; tres productos tri y tetrasubstituídos.

a) los halógenos reaccionan con el benceno caliente en presencia de catalizadores (yodo, hierro, cloruro



Fig. 62. — Obtención del nitrobenceno.

férrico, piridina,...), dando: monoclorobenceno, diclorobencenos (o, m, p), triclorobencenos (v, s, a), tetraclorobencenos, etc.

b) el ácido nítrico fumante forma con el C₆H₆ derivados nitrados de gran importancia industrial. El nitrobenceno puede prepararse en los laboratorios en la siguiente forma:

Se vierte muy lentamente el benceno en una mezcla de SO₄H₂ y NO₃H concentrados, sumergiendo la mezcla en agua fría (fig. 62). El líquido va tomando un color rojizo. Si lo echamos entonces en una cuba con agua fría, se forma al instante un precipitado blanco amarillento, de consistencia oleaginosa, de olor agradable; es el nitrobenceno o Esencia de Mirbana, utilizada en perfumería.

$$C_6H_6 + NO_3H \longrightarrow H_2O + C_6H_5 - NO_2$$

Con una nitración más enérgica, obtendríamos los dinitrobencenos: o-m-p; luego los trinitrobencenos: v-s-a; la nitración no puede seguir adelante.

c) el ácido sulfúrico concentrado y caliente da también productos de substitución: ácidos sulfoaromáticos o ácidos bencenosulfónicos: monosulfónico, bisulfónicos, trisulfónicos; la sulfonación, como la nitración se detiene en los derivados trisubstituídos.

APLICACIONES. — El benceno es un producto industrial y de laboratorio, importantísimo. Se emplea:

como combustible, como carburante para motores; como disolvente de grasas, resina, etc.

como materia prima para la fabricación de un sinnúmero de derivados: colorantes, explosivos, productos farmacéuticos, etc.

EL NUCLEO BENCENICO. SU CONSTITUCION. El análisis cuantitativo del benceno y la determinación de su densidad de vapor llevan a atribuirle la fórmula molecular: C_6H_6 . ¿Cuál será su fórmula estructural? Ante todo, consideremos que:

- 1) El benceno no está saturado. Con 6 átomos de C, debería tener: $(6 \times 2) + 2 = 14$ átomos de H. Luego es un hidrocarburo no saturado y debe por lo tanto tener ligaduras dobles o triples. Pero
- 2) El benceno no es de cadena abierta. Si fuese un hidrocarburo acídico, podría tener una de las fórmulas siguientes:

$$\begin{array}{c} {\rm CH_2}\!\!=\!\!{\rm CH}\!\!-\!\!{\rm CH}\!\!=\!\!{\rm CH}_2 \\ {\rm CH_2}\!\!=\!\!{\rm CH}\!\!-\!\!{\rm C}\!\!\equiv\!\!{\rm C}\!\!-\!\!{\rm CH}\!\!=\!\!{\rm CH}_2 \\ {\rm CH_3}\!\!-\!\!{\rm C}\!\!\equiv\!\!{\rm C}\!\!-\!\!{\rm C}\!\!\equiv\!\!{\rm C}\!\!-\!\!{\rm CH}_3 \\ {\rm CH}\!\!\equiv\!\!{\rm C}\!\!-\!\!{\rm CH}_2\!\!-\!\!{\rm CH}_2\!\!-\!\!{\rm C}\!\!\equiv\!\!{\rm CH} \end{array}$$

El benceno acíclico, con una de esas fórmulas, tendría además las propiedades de las series etilénica o acetilénica:

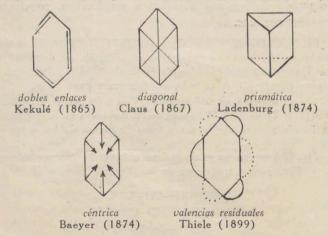
- a) daría fácilmente productos de adición;
- b) por saturación completa con H, se tendría el hidrocarburo: C_6H_{14} ;
- c) sería fácilmente atacado por los oxidantes, llegándose hasta la ruptura de la molécula;
 - d) daria varios productos monosubstituídos.

Ahora bien, el benceno no presenta ninguna de estas propiedades:

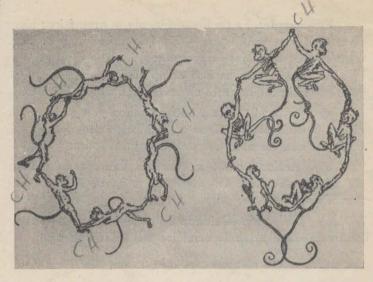
- a) los productos de adición son difíciles de conseguir; los de substitución en cambio se logran con facilidad (p. 308).
- b) al hidrogenar completamente el benceno, se forma cicloexano C₆H₁₂ y nunca el hidrocarburo: C₆H₁₄;
- c) los oxidantes no lo atacan; sólo el ozono tiene acción sobre el benceno, formando triozonida.
- d) no da sino un solo producto monosubstituído; lo que nos dice que los 6 átomos de C del benceno son iguales y que llevan cada uno un átomo de H.

Por consiguiente el benceno es un hidrocarburo de cadena cerrada formada por seis grupos: CH iguales.

3) Fórmulas propuestas. Para representar el benceno fueron propuestos varios esquemas: el de Kekulé, el de Baeyer, el de Claus, el de Ladenburg, el de Thiele.



El esquema generalmente adoptado es el exagonal de Kekulé.



Representación humorística del núcleo bencénico del menú de un banquete de químicos).

HOMOLOGOS DEL BENCENO

Entre los homólogos del benceno debemos mencionar el tolueno y los xilenos.

—CH₃

TOLUENO

Sinonimia: Metil-benceno, toluol.

Deriva su nombre del bálsamo de Tolú, 1 del cual se extraía.

Preparación. Se obtiene industrialmente por rectificación de los benzoles (véase p. 303).

^{1.} El bálsamo de Tolú (ciudad de Colombia) es un jugo resinoso que se extrae de la "toluifeta balsamum", planta de la familia de las leguminosas, abundante en Colombia. Se emplea contra las afecciones bronquiales y catarrales.

Propiedades. Es un líquido incoloro, aromático; hierve a 110° y se solidifca a —95° (de ahí su empleo para termómetros de bajas temperaturas).

Su importancia es casi comparable con la del benceno por sus productos de nitración, aminación, oxidación.

- a) Nitración. Los trinitrotoluenos y especialmente el 2-4-6 trinitrotolueno, es un explosivo muy poderoso, conocido con los nombres de trilita y de tolita.
- b) Aminación. Da tres aminas, llamadas toluidinas, de gran aplicación en tintorería y para fabricar explosivos.
- c) Oxidación. Oxidado débil y fuertemente da respectivamente el adehido benzoico y el ácido benzoico.

XILENOS

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

Son los 3 dimetil-bencenos: orto, meta, para.

Se obtienen por destilación fraccionada de los benzoles (página 303). Pero, como hierven a temperaturas muy cercanas (orto: 142°; meta: 139°; para: 138°) es imposible separarlos por rectificación, debiéndose recurrir a los medios químicos.

Son líquidos, muy parecidos, por sus propiedades, al tolueno y al benceno. El "meta" es el más importante de los tres.

Usos: Disolventes. Fabricación de materias colorantes, de perfumes.

NAFTALENO

Sinonimia: Nafteno, naftalina. No protologa en politar

El núcleo naftalénico consta de $\overline{2}$ núcleos bencénicos unidos por 2 Carbones comunes. Se numeran los C de 1 a 8 como indica el esquema; los 2 carbonos comunes no se numeran; los C: 1, 4, 5, 8 son Carbonos a; los 2, 3, 6, 7, se designan con la letra β .

Los derivados monosubstituídos pueden existir bajo 2 formas, según que el substituyente se encuentre en posición a o en posición β :

$$-OH$$

$$\bigcap_{\text{naftol } a} -OH$$

Los bisubstituídos, trisubstituídos, etc., son muy numerosos.

Obtención. Todo el naftaleno empleado en la industria química se extrae de los aceites medios y pesados de alquitrán. Al enfriarse dichos aceites, el naftaleno cristaliza; se purifica por centrifugación, prensado, lavado ácido y alcalino y finalmente por destilación con corriente de vapor de agua y sublimación.

Propiedades. FÍSICAS. El naftaleno es un sólido blanco, que cristaliza en laminillas anacaradas, de olor fuerte característico. Funde a los 80°, sublimándose fácilmente. Insoluble en agua, soluble en casi todos los solventes orgánicos: alcohol hirviendo, éter, benceno, cloroformo.

QUÍMICAS. Combustión. El naftaleno, que contiene más C que H, arde con llama fuliginosa; empléase por tal motivo para la preparación del negro de humo.

Reacciones de adición. Las reacciones de adición son más fáciles de conseguir que con el benceno; pero en uno de los núcleos solamente; el otro se satura difícilmente.

Por hidrogenación catalítica del naftaleno obtenemos: dihidronaftaleno, tetralina, decalina. La tetralina es muy empleada hoy día como disolvente de grasas, resinas y como carburante.

Por halogenación (una corriente de Cl pasando a través de una solución clorofórmica de naftaleno en frío), se satura también un núcleo.

CH.CI CH.CI

tetracloruro de naftaleno

Reacciones de substitución. Como el benceno, el naftaleno se deja halogenar, ¹ nitrar, sulfonar en las mismas condiciones. A partir de los ácidos naftaleno-sulfónicos se obtienen fácilmente los naftoles y los nitro-naftalenos conducen a las naftilaminas.

^{1.} Los halógenos en frío dan productos de adición; en caliente, productos de substitución,

Usos. El naftaleno se emplea como antiséptico e insecticida; sus derivados nitrados, sulfonados, aminados y los naftoles tienen gran importancia en la industria de los colorantes sintéticos.

ANTRACENO

Descubierto por Dumas (1832) en el alquitrán de hulla.

El núcleo antracénico consta de 2 núcleos bencénicos unidos mediante el grupo: >CH—CH<. Los carbonos se numeran de 1 a 10 y las posiciones se señalan con las letras:

a para los C: 1, 4, 5, 8;

 β para los C: 2, 3, 6, 7;

γ para los C: 9 y 10.

La posición de los Carbonos 9 y 10 se llama "metaposición".

Los derivados monosubstituídos se presentan bajo 3 formas posibles: α , β , γ .

$$OH$$

$$OH$$

$$OH$$

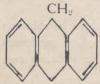
$$derivado a$$

$$derivado \beta$$

Obtención. Se extrae de los aceites antracénicos de alquitrán, por centrifugación, lavado alcalino, destilación y purificación mediante solventes apropiados: tolueno, SO₂ licuado, etc.

Propiedades. El antraceno puro es sólido; cristaliza en laminillas incoloras y brillantes, con fluorescencias azules. Funde a 217°; hierve a 352°.

La propiedad característica del antraceno consiste



en la gran sensibilidad y movilidad de los H unidos a los Carbonos 9 y 10, o sea de los H en metaposición; se comprueba fácilmente:

CH₂ ciente (amalgama de Na con alcohol); hay fijación de 2 H y ruptura de la ligadura diagonal, formándose dihidruro de antraceno:

b) por oxidación: los oxidantes comunes (v. gr.: $Cr_2O_7K_2$ en solución acética y el NO_3H concentrado) oxidan los C: 9 y 10, produciendo la antraquinona, sólido amarillo, que debe su gran importancia industrial a su derivado difenolado: la alizarina, 1 materia colorante de hermoso color rojo:

c) por halogenación: el Cl y el Br reaccionan con el antraceno, substituyendo uno, luego los dos H en posición y.

Usos. El antraceno es un producto de gran aplicación en la fabricación de colorantes sintéticos: alizarina, etc.

Antiguamente la alizarina se obtenía de las raíces de la "Rubia tinctorum"; hoy día se prepara partiendo de la antraquinona.

CAPÍTULO XXVI

FENOLES — QUINONAS

Los fenoles resultan de la substitución de los H nucleares aromáticos por otros tantos oxhidrilos.

Según el núcleo que lleva la función fenol, se clasifican en:

fenoles, cuando derivan del benceno y homólogos; naftoles, si derivan del naftaleno y homólogos; antroles o antrasoles, cuando el núcleo es antracénico.

Según el número de funciones "fenol", se dividen en: monofenoles, o fenoles ordinarios; difenoles, o fenodioles; trifenoles, o fenotrioles....

Estado natural. Los fenoles se encuentran en muchas plantas, v. gr. en el tomillo, en la vainilla, etc.; en los alquitranes: alquitrán de haya, de abeto, de hulla.

PREPARACION DE FENOLES. Los fenoles se obtienen:

- I. A partir de los aceites medios de alquitranes. Estos son lavados varias veces con soluciones alcalinas, que separan los fenoles, transformándolos en fenatos alcalinos, los cuales, tratados con $\mathrm{SO_4H_2}$ o por ClH, regeneran los fenoles.
- II. Por fusión alcalina de los derivados sulfonados. (Método Würtz-Kekulé-Dusart). Se funde primero potasa o soda cáustica; luego se agrega lentamente un sulfonato alcalino, calentando hasta los 300°; se forma fenato alcalino y sulfito alcalino anhidro; echando todo en agua, el sulfito, por ser poco soluble, precipita

M.E

y se separa por filtración. El fenato se trata luego por un ácido mineral (SO₄H₂, ClH):

$$C_6H_5$$
—ONa + CIH \rightarrow CINa + C_6H_5 —OH

PROPIEDADES DE LOS FENOLES. Los fenoles son, por lo general, cuerpos sólidos, cristalizados, de olor fuerte característico, desagradable. Insolubles en agua, son solubles en la mayoría de los solventes orgánicos. El punto de ebullición es muy superior al de los hidrocarburos correspondientes; así: C₆H₆ (p. de ebullición: 80°); C₆H₅—OH (p. de ebullición: 183°). Los fenoles son cáusticos, antisépticos poderosos.

Químicamente, los fenoles presentan algunas analogías con los alcoholes terciarios. Sin embargo se acercan más a los ácidos por sus caracteres químicos.

Efectivamente, en presencia de álcalis, reaccionan dando fenatos, que se comportan como verdaderas sales y no como alcoholatos; de ahí que suelen llamarse fenatos (sales del ácido fénico) en vez de fenolatos.

Por otra parte, mientras los alcoholatos son descompuestos por el agua con regeneración del alcohol, los fenatos son solubles en agua sin descomposición.

	FEN	OL	C_6H_5 -OH		
Peso mol					

Sinonimia: Acido fénico, Oxibenceno.

Estado natural. Existe en el alquitrán de hulla, donde Runge lo descubrió en 1834.

OBTENCION. — El fenol se prepara por los métodos ya descriptos:

- I. A partir de los aceites medios de alquitrán de hulla.
 - II. Por el procedimiento Würtz-Kekulé-Dusart.

PROPIEDADES. — Físicas. El ácido fénico es sólido; cristaliza en agujas blancas, de olor característico.

Es muy higroscópico; después de absorber 12 partes de agua, queda líquido; expuesto entonces al contacto del aire, toma un color rojo, debido a una oxidación parcial.

Químicas. I. Substitución del —OH fenólico. El oxhidrilo fenólico puede ser reemplazado:

- a) por el Hidrógeno, mediante la acción del H naciente; se obtiene benceno y agua;
- b) por los halógenos: tratando el fenol por el pentacloruro de fósforo, reactivo característico del oxhidrilo.

$$C_6H_5$$
-OH + PCl_5 \longrightarrow ClH + $POCl_3$ + C_6H_5Cl clorobenceno

c) por el grupo amina: haciendo reaccionar el fenol con el amoníaco y deshidratando:

$$C_6H_5$$
-OH + NH₃ \longrightarrow H₂O + C_6H_5 -NH₂ fenilamina

- II. Substitución de los H no-fenólicos. La presencia del radical —OH confiere una gran movilidad y facilidad de substitución a los H en posición "orto" y "para". De ahí que se obtienen muy fácilmente los derivados halogenados, nitrados, sulfonados de los fenoles, más fácilmente que los mismos derivados de los hidrocarburos.
- a) Halogenación. Los halógenos (Cloro, agua de cloro, agua de Bromo, Iodo en solución alcohólica y en presencia de HgO) atacan el fenol en frío:

- b) Nitración. El NO₃H diluído y frío da una mezcla de orto y para-nitrofenol; una nitración más prolongada forma 2-4-dinitrofenol y luego el ácido pícrico o 2-4-6-trinitrofenol (pág. 326).
- c) Sulfonación. Con el SO₄H₂ se obtienen también fácilmente los ácidos fenol-sulfónicos (orto, para).

Reconocimiento del fenol. Se reconoce el fenol:

- 1) por la coloración violeta que da con el cloruro férrico;
- 2) por el precipitado blanco de 2-4-6-tribromofenol que forma con el agua de bromo.

Aplicaciones. El fenol se emplea, en medicina, como antiséptico (agua fenolada al 2 %); pero su uso requiere prudencia por ser el fenol muy cáustico y tóxico.

En la industria tiene múltiples aplicaciones: preparación de materias colorantes, de resinas artificiales (o bakelitas), de explosivos, especialmente del ácido pícrico.

DIFENOLES Y TRIFENOLES

La función "fenol" puede repetirse en un mismo núcleo, obteniéndose así los polifenoles: di, tri,... exafenoles.

Los que presentan mayor interés son los difenoles y los trifenoles.

DIFENOLES. — Los más importantes son:

La pirocatequina se extraía de la resina de la "acacia catechú" por pirogenación o destilación seca; de ahí su nombre de piro-catequina. La hidroquinona se obtiene por hidrogenación de la quinona (p. 323); de ahí su nombre. Antiguamente se extraía del glucósido arbutina (véase página 321).

Propiedades. Los difenoles son cuerpos sólidos, cristalinos. Son solubles en agua, alcohol, éter.

Son reductores enérgicos. La pirocatequina y la hidroquinona reducen en frío el nitrato de plata amoniacal y, en caliente, el licor de Fehling. Esa propiedad explica el uso de esos 2 difenoles como "reveladores" en fotografía. La resorcina es menos reductora, no "revela" fotografías; es muy empleada en farmacia, por sus propiedades antisépticas y también en tintorería.

TRIFENOLES. — Los principales son:

Los trifenoles son sólidos cristalinos, muy solubles en agua. Son más reductores aún que los difenoles. El más importante de los tres, el pirogalol, se utiliza en medicina, en fotografía, en análisis de gases, en la preparación de materias colorantes.

NAFTOLES Y ANTROLES

Los naftoles y los antroles son los fenoles naftalénicos y antracénicos.

NAFTOLES. — El mononaftol existe bajo 2 formas isómeras:

Propiedades. Los naftoles son sólidos cristalinos; el β -naftol cristaliza en láminas blancas, brillantes; el α -naftol en agujas brillantes de color chocolate,

Fusión: el a funde a 94°; el \beta a los 122°.

Son insolubles en agua fría, poco en agua caliente; se disuelven en alcohol, éter, benceno.

Oxidación. Los naftoles se oxidan con gran facilidad, siendo por lo tanto reductores.

La nitración y la sulfonación de los naftoles originan productos nitrados y sulfonados de suma importancia en la industria de los colorantes azoicos.

Algunos derivados del β -naftol se emplean en perfumería, en medicina; así el benzoato de β -naftilo o "benzonaftol": C_6H_6 —CO—O— $C_{10}H_7$, constituye un excelente antiséptico del tubo digestivo.

ANTROLES. Los antroles o antrasoles son los fenoles de núcleo antracénico.

Los monoantroles existen bajo 2 formas isómeras:

$$\alpha$$
—antrol β —antrol

La substitución de los C en posición γ (o sea de los C:9 y 10) por hidroxilos, da antranoles, que no son fenoles, sino alcoholes terciarios, ya que dichos Carbonos no forman parte de núcleos bencénicos:

QUINONAS

Las quinonas son cuerpos de carácter cetónico, que resultan de la oxidación moderada de los difenoles (o de las diaminas o de los amino-fenoles).

Las paraquinonas derivan de los difenoles, cuyos grupos están en posición para; el p-fenodiol, por ej., o hidroquinona da origen a la p-benzoquinona o quinona ordinaria.

$$C \longrightarrow H_2O + \bigcirc CO$$

Las orto-quinonas derivan de los difenoles, que tienen los —OH en posición orto. Son muy pocas, inestables y de escasa importancia. No se conocen metaquinonas.

BENZOQUINONA. — Dos esquemas han sido propuestos pará representarla:

La quinona es un sólido cristalino, amarillo dorado, de olor desagradable y picante; expuesta largo tiempo a la luz, se vuelve parda y finalmente negra. Es muy volátil. Es oxidante.

Aplicaciones: preparación de la hidroquinona, fabricación de materias colorantes.

CAPÍTULO XXVII

FUNCIONES AROMATICAS NITROGENADAS

NITROBENCENO. NITROFENOLES. AMINAS.

Hemos señalado ya la facilidad con que se nitra el núcleo bencénico y que la nitración da productos de substitución mono, di, trinitrados; el más sencillo, a la par que el más importante es el

NITROBENCENO

C6H5NO2

Su modo de obtención ha sido descripto anteriormente (pág. 308).

El nitrobenceno es un líquido incoloro, cuando es puro, de aspecto oleaginoso, de olor fuerte a almendras amargas; es conocido y empleado en perfumería con el nombre de esencia de Mirbana.

Funde a 3° y hierve a los 210°. Es más denso que el agua: D = 1,20. En la industria constituye la materia prima de la fabricación de la anilina o fenilamina (véase: pág. 327).

NITROFENOLES

La nitración de los fenoles es más fácil que la de los hidrocarburos, debido precisamente a la presencia del oxhidrilo.

El más importante de los nitrofenoles se conoce bajo el nombre de

TRINITROFENOL . ACIDO PICRICO

Obtención. — Se prepara industrialmente por nitración del fenol 2-4-disulfónico, el cual se obtiene calentando 5 partes de ${\rm SO_4H_2}$ concentrado con 1 parte de fenol. El fenol 2-4-disulfónico se vierte lentamente en una mezcla de ${\rm NO_3Na} + {\rm NO_3H}$ diluído:

2-4-disulfónico

none styles y ones la silu

 $2 \text{ SO}_4\text{H}_2 + 2 \text{ NO}_3\text{Na} \longrightarrow 2 \text{ NO}_3\text{H} + 2 \text{ SO}_4\text{NaH}$

Se agrega agua que disuelve el SO₄NaH; el ácido píctico, poco soluble en agua (sobre todo en presencia de ácidos fuertes como el NO₃H) se separa por decantación.

Propiedades. — El trinitrofenol debe su nombre de "ácido pícrico" a su sabor muy amargo 1. Es soluble en alcohol, éter, éter de petróleo; evaporando la solución de ácido pícrico en éter de petróleo, se obtiene cristales laminares incoloros. Es poco soluble en agua (12 grs./1 litro); la solución acuosa, al evaporarse, abandona cristales amarillo-pálidos.

El ácido pícrico es un explosivo muy poderoso:

a) Al estado pulverulento, es muy sensible; detona bajo la acción del choque, de un calentamiento brusco, de las cápsulas fulminantes; los productos resultantes son: CO, N, H₀O, H.

Al contacto de una llama, arde sin explosión.

b) Fundido y compacto, es poco sensible y de manejo menos peligroso; los obuses se cargan con ácido pícrico fundido y comprimido. El ácido pícrico fundido tiene el color y la consistencia de la miel; de ahí el nombre de melinita.

^{1.} Del griego picros = amargo.

Picratos. El ácido pícrico forma fácilmente picratos, tanto o más explosivos que el ácido; los más violentos son los picratos alcalinos y el picrato de plomo.

Aplicaciones. — El ácido pícrico y los picratos se emplean como explosivos: melinita francesa, liddita inglesa, dunita norte-americana. En medicina se usa en el tratamiento de las quemaduras y de las enfermedades de la piel.

AMINAS AROMATICAS

Las aminas aromáticas, o arilaminas, resultan de substituir uno o varios H de un núcleo aromático por los grupos: $-NH_2 > NH$, $\geq N$.

La primera y la más importante de las aminas aromáticas es la

FENILAMINA o ANILINA.

	C-	-NH ₂
HC		СН
HC		СН
	CH	1

Peso molecular				93,06
Fusión		,		—8°
Ebullición				183°
Densidad				1,024

Debe su nombre de anilina a que Unverdorben la obtuvo, por vez primera, mediante la destilación del añil (o índigo)

en 1826. Más tarde, en 1834, Runge la extrajo de los alquitranes de hulla.

Preparación. — Se obtiene reduciendo el nitrobenceno por el H naciente, producido por la acción del ClH (o acético) sobre el Fe. En la industria la reacción se efectúa en calderas, empleándose limaduras de fundición y ClH diluído; terminada la reducción del nitrobenceno, se agrega una lechada de cal para neutralizar y descomponer el cloruro de fenilamina formado. Una corriente de vapor de agua sobrecalentado, que penetra en el

líquido por los orificios del eje del agitador, arrastra la anilina que va a condensarse en un refrigerante (figura 63).

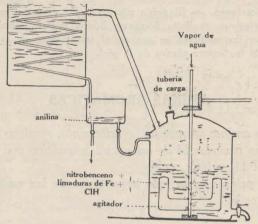


Fig. 63. - Fabricación de la anilina.

Propiedades. — La fenilamina es un líquido incoloro, de aspecto oleaginoso, de olor desagradable, que se vuelve pardo por la acción del aire y de la luz. Poco soluble en agua (4 %), es muy soluble en alcohol y en éter.

Carácter básico. Sales. La fenilamina, como todas las aminas aromáticas, tiene basicidad débil, mucho más débil que las aminas alifáticas (pág. 278); no azulea el tornasol.

Sin embargo da sales con gran facilidad siendo la más

Cl
H importante el clorhidrato de anilina:

C₆H₅—NH₂,ClH

H Cloruro de fenilamonio

o mejor dicho: clururo de fenilamonio, conocido en el comercio bajo el nombre de "sal de anilina". Nitración, Sulfonación. — El $\mathrm{NO_3H}$ y el $\mathrm{SO_4H_2}$ concentrados reaccionan sobre la fenilamina, produciendo nitranilinas y ácido sulfanílico

$$-NH_2$$
 $-NH_2$
 $-NH_2$
 $-SO_3H$
acido p-sulfanílico

Anilinas. — La anilina reacciona con los ácidos, los anhídridos y cloruros de ácidos, dando anilidas. Con el etanoico glacial, por ejemplo, forma la acetanilida, comúnmente llamada "antifebrina" 1.

$$CH_3-CO.OH + C_6H_5-NH_2 \longrightarrow H_2O + C_6H_5-NH-CO-CH_3$$

Aplicaciones. — La importancia de la anilina es muy grande en la industria de las materias colorantes.

TOLUIDINAS

Son las aminas del tolueno, como la fenilamina es la amina del benceno. Se obtienen por reducción de los 3 nitrotoluenos:

$$C_{6}H_{4}$$
 $C_{6}H_{4}$
 $C_{$

Se emplean en la fabricación de colorantes de rosanilina.

Componente fundamental de los cachet "Fucus", junto con el piramidón (ver más adelante) y el sulfato de quinina.

CAPÍTULO XXVIII

ALDEHIDOS — ALCOHOLES ACIDOS AROMATICOS

Como las funciones "ácido", "aldehido" y "alcohol primario" son funciones primarias, claro está que no podrán encontrarse en un núcleo; sólo las tendremos en el extremo de cadenas soldadas al núcleo.

ALDEHIDOS AROMATICOS

Los aldehidos aromáticos son líquidos, de olor agradable, muy poco solubles en agua.

Son menos reductores que los acíclicos: reducen el nitrato de plata amoniacal, pero no tie-

nen acción sobre el licor de Fehling. Como los acíclicos, dan productos

de adición con los bisulfitos alcalinos, con el NH₃, etc. El principal es el

ALDEHIDO BENZOICO.

Sinonimia: Benzaldehido, benceno metilal, fenilmetanal.

Estado natural. — Se encuentra en las almendras amargas, formando un glucósido, la amigdalina; ésta, bajo la acción de una diastasa la emulsina, contenida en las

mismas almendras. Se desdobla por hidrólisis, en: glucosa, ácido cianhídrico, benzaldehido (véase pág. 220).

Preparación. — El aldehido benzoico puede obtenerse:

1) por oxidación del tolueno, mediante la mezcla: $SO_4H_2+MnO_2$ o por el cloruro de cromilo: CrO_2Cl_2 (Reacción de Etard); se opera a baja temperatura y en presencia de un exceso de tolueno:

$$C_6H_5$$
— $CH_3 + O_2 \longrightarrow C_6H_5$ — $CHO + H_2O$

2) por destilación seca de una mezcla de benzoato de Ca y de metanoato de Ca (Compare: pág. 181).

Propiedades. — El aldehido benzoico es un líquido incoloro, refringente, de olor a almendras, casi insoluble en agua (1/30), un poco más denso que el agua (D = 1,05). Hierve a 179°.

Se oxida muy fácilmente al aire dando ácido benzoico: C₆H₅—CO.OH.

Con la potasa alcohólica, se transforma en benzoato de K y alcohol bencílico:

$$2C_6H_5$$
-CHO+HOK \rightarrow C $_6H_5$ -CO.OK+C $_6H_5$ -CH $_2$ OH

Con las aminas y los fenoles da productos de condensación, que sirven para la fabricación de materias colorantes (grupo del trifenilmetano).

OTROS ALDEHIDOS. Citaremos dos:

Aldehido cinámico o Benceno propenilal: C_6H_5 -CH \equiv CH-CHO Constituye la esencia de canela. Se emplea en perfumería.

Aldehido cumínico o CH3
p-isopropil-benzaldehido:
Se halla en las esencias de cicuta y de comino.

ACIDOS AROMATICOS

Describiremos sucintamente los más importantes: el ácido benzoico, el ácido salicílico, el ácido gálico, el ácido tánico.

ACIDO BENZOICO

Fusión .				1219
Ebullición				250°
Densidad				1.27

Sinonimia: Benceno-metiloico o Fenilmetanoico.

Descubierto y obtenido por destilación del benjuí (1608), Se encuentra, al estado de ésteres, en los bálsamos de Perú, de Tolú, en la orina de los herbívoros.

> Obtención. — 1) Por destilación del benjuí pulverizado. El benjuí

pulverizado se mezcla con arena, se envuelve en papel filtro y se calienta en una cápsula que se cubre con un cono de cartulina; el ácido benzoico destila depositándose en hermosas agujas cristalinas sobre la cartulina (fig. 1).

2) Por oxidación del tolueno o del alcohol bencílico. La mezcla crómica, obrando sobre un exceso de tolueno y en frío, da aldehido benzoico; con una solución sulfo-crómica más concentrada y caliente y con poco tolueno, se obtiene ácido benzoico. La oxidación enérgica del alcohol bencílico da:

$$C_6H_5$$
— $CH_2OH + O_2 \longrightarrow H_2O + C_6H_5$ — $CO.OH$

Propiedades. — El ácido benzoico cristaliza en láminas monoclínicas brillantes, anacaradas, de olor aromático. Es poco soluble en agua fría, bastante en agua caliente. Funde a los 121° y se sublima fácilmente.

Calentado en presencia de CaO, da benceno.

$$C_6H_5$$
— $CO.OH + CaO \longrightarrow CO_3Ca + C_6H_6$

Sus sales (benzoatos de Na, Ca), y sus ésteres se usan en medicina como expectorantes y diuréticos; el benzoato de β -naftilo se emplea contra las infecciones intestinales. Tiene además mucha aplicación en la industria de los colorantes.

ACIDO SALICILICO

o ácido ortoxibenzoico o fenol-metiloico.

Propiedades. — Cristaliza en prismas aciculares incoloros, fusibles a 156°, poco solubles en agua fría (2,5 grs./1 lit.), solubles en agua hirviendo y en cloroformo.

Es un buen bactericidio, poco tóxico; de ahí su empleo para la conservación de materias alimenticias.

Entre sus sales y ésteres, los que tienen mayor aplicación son:

- 1) el salicilato de Na (antirreumático):
- 2) el salicilato de metilo o Esencia de Wintergreen, usado en perfumería;

3) el ácido acetilsalicílico: conocido con el nombre de aspirina; analgésico y antirreumático. Funde a 128°. Se obtiene calentando el ácido salicílico con anhidrido acético.

ACIDO GALICO

Sinonimia: Acido 3-4-5 trioxibenzoico; 3-4-5 fenotriolmetiloico.

Peso mol.: 170,05

Fusión: 220°

Densidad: 1,7

Existe libre en la nuez de agallas, en el té.

Se obtiene por hidrólisis del tanino o ácido digálico (ver más adelante), que resulta de la condensación de 2 moléculas de ácido gálico con eliminación de agua. La hidrólisis se logra con ácidos diluídos o con una diastasa especial, la tanasa.

Propiedades. — Cristaliza en agujas finas, con 1 mol. de H₂O de cristalización; poco soluble en agua fría, es soluble en alcohol, en éter, en agua hirviendo. A los 100° pierde su agua de cristalización y a los 200°, pierde una mol. de CO₂ transformándose en pirogalol:

C₆H₃ OH (₁) Es un reductor enérgico por sus 3 hidro-OH (₂) xilos. Se emplea en medicina como hemostático OH (₃) y diurético.

ACIDO TANICO.

Sinonimia: Acido digálico. Tanino.

Taninos. —
Con el nombre de taninos se designan numerosos compuestos caracterizados por las siguientes propiedades:

- 1) sabor astringente;
- 2) con el agua forman soluciones coloidales;
- 3) coagulan (floculan) por acción de los electrólitos;
- se combinan con las substancias proteicas formando compuestos insolubles e imputrescibles: aplicación al curtido de pieles.
 - 5) con las sales férricas dan una coloración azul-negra;
- son hidrolizados por los ácidos diluídos y fermentos en glucosa y ácido gálico. Son, pues, heterósidos (pág. 221).

Estado natural. — Se encuentran en la nuez de agallas, en la corteza y en la madera de roble, de castaño, de quebracho, de mimosa, de mirobalano, etc.

Extracción. — Los taninos son muy solubles en agua, poco en el alcohol, insolubles en el éter.

Por maceración en agua y concentración de la solución acuosa se prepara el tanino al agua,

Tratado con el alcohol que elimina las substancias albuminoideas el tanino al agua se obtiene más puro: tanino al alcohol.

Una adición de éter, que disuelve y elimina las grasas y otras impurezas, da al tanino al éter o tanino oficinal.

Usos. — El tanino al éter es un cuerpo amorfo, amarillo, de sabor muy astringente, dextrógiro en solución acuosa. Se emplea en medicina como antidiarreico y hemostático.

El tanino al alcohol se usa como mordiente en tintorería y en la preparación de tintas.

La principal aplicación industrial del tanino al agua es el curtido de pieles, por el cual las pieles son transformadas en cueros.

ALCOHOLES AROMATICOS

Los alcoholes aromáticos son líquidos, más densos que el agua, de olor suave y agradable; sus ésteres se utilizan en perfumería. Los principales son:

ALCOHOL BENCILICO

Sinonimia: Benceno-metilol o fenilmetanol.

Existe en los bálsamos de Perú Y CH y de Tolú, al estado de benzoato y CH cinamato de bencilo; en la esencia de varias flores, especialmente de jazmín.

Se emplea en perfumería; en medicina, como anestésico.

ALCOHOL FENIL-ETILICO: C₆H₅-CH₂-CH₂OH o benceno-etilol. Es el constituyente principal de la esencia de rosas.

CAPÍTULO XXIX

SERIES HETEROCICLICAS ALCALOIDES — COLORANTES

SERIES HETEROCICLICAS

Compuestos heterocíclicos. — Los compuestos estudiados en los últimos capítulos constaban de cadenas cerradas carbonadas, o sea de núcleos formados exclusivamente por átomos de Carbono; son los compuestos isocíclicos.

Existen otros formados por núcleos o cadenas cerradas en las cuales uno o varios eslabones son elementos distintos del Carbono; son los compuestos heterocíclicos.

Los elementos distintos del C, llamados heteroelementos, son el O, el N, el S, algunas veces el P, el As.

Clasificación en series y grupos. — Los núcleos heterocíclicos más importantes y más estables son los pentagonales y los exagonales; los compuestos heterocíclicos se dividen, pues, en dos series:

- 1) Serie pentagonal.
- 2) Serie exagonal.

Cada serie se subdivide en grupos, encabezados por un cuerpo-tipo del cual derivan los demás por adición o substitución.

SERIE PENTAGONAL.

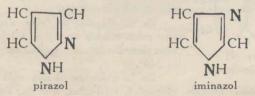
Comprende tres grupos-tipos simples:

- a) grupo del furfurano;
- b) grupo del tiofeno;
- c) grupo del pirrol.
- I. Grupo del furfurano. Se halla en los aceites livianos del alquitrán de madera (especialmente de abeto). Es un líquido muy volátil (ebull.: 32°), de olor parecido al del cloroformo, insoluble en agua. Sus vapores tiñen de verde una astilla de pino humedecida con CIH.

II. Grupo del tiofeno. (Del griego: theion = azufre). — Acompaña, en la proporción de 0,5 %, el benceno extraído del alquitrán de hulla. Se asemeja mucho al benceno por sus propiedades físicas (olor análogo, puntos de ebullición: C_6H_6 : 80° ; tiofeno: 84° , isomorfismo de sus cristales) y por sus propiedades químicas (como el benceno, da productos de substitución halogenados, nitratos, sulfonados).

III. Grupo del pirrol. — El núcleo pirrólico reviste mucha importancia, por entrar en la constitución de varios alcaloides, de la hemoglobina, de la clorófila.

IV. Otros grupos: Pirazol e Iminazol. — Si en el pirrol reemplazamos un C por otro átomo de N, tendremos 2 nuevos grupos según la posición del nuevo N con respecto al primero:



Entre los derivados del pirazol cabe citar la 1-fenil 2-3-dimetil pirazolona-5, o antipirina (contenida en las tabletas Geniol); la

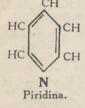
1-fenil 2-3-dimetil 4-dimetilaminopirazolona-5, o pitamidón (de los cachets Fucus):

SERIE EXAGONAL.

Esta serie comprende dos grupos importantes:

- 1) grupo de la piridina;
- 2) grupo de la quinolina.

I. Grupo de la piridina. — La piridina se encuentra en los alquitranes de hulla, en el aceite de huesos (o aceite Dippel),



de donde se extrae por destilación fraccionada, seguida de un tratamiento al SO₄H₂ y a la cal; la rectificación de la mezcla de bases pirídicas así obtenidas y reacciones químicas adecuadas permiten separar la piridina. Es un líquido incoloro, de olor fuerte y penetrante, soluble en todas proporciones en el agua, el alcohol, el éter; hierve a 115°.

Usos: Se emplea como desnaturalizante del alcohol. En farmacia, constituye la materia prima de alcaloides artificiales.

II. Grupo de la quinolina. — Es la benzopiridina, resultante de la condensación de un anillo pirídico con un núcleo bencénico.

Fué descubierta en 1841 por Gerhardt

entre los productos de destilación de los alcaloides de las quinas. Se encuentra también en los alquitranes.

Es un líquido de olor desagradable, muy poco soluble en agua, soluble en casi todos los disolventes orgánicos. Hierve a los 240°.

De la quinolina deriva toda una serie de alcaloides: quinina, cinconina, estricnina, brucina, etc. A partir de la quinolina se obtienen también materias colorantes, como las cianinas, empleadas para sensibilizar las placas fotográficas.

ALCALOIDES

Los alcaloides son substancias nitrogenadas de origen vegetal (salvo la adrenalina, de origen animal), que:

- 1) tienen reacción alcalina comparable con la de las aminas; de ahí su denominación de alcaloides;
- 2) gozan de propiedades fisiológicas, toxicológicas y farmacodinámicas notables;
 - 3) precipitan por la acción de ciertos reactivos.

El N amínico de los alcaloides entra, por lo general, en un núcleo heterocíclico.

ESTADO NATURAL. EXTRACCION. — Encuéntranse, bajo forma de sales de ácidos orgánicos (oxálico, málico, láctico, tartárico, cítrico, tánico, etc.), en las semillas, la corteza, a veces en las raíces y en las hojas de ciertas plantas de la familia "cotiledóneas": papaveráceas (opio), solanáceas (tabaco, belladona), cocáceas (coca), estrícneas (nuez vómica) quinas, etc.

El método general de extracción consiste en pulverizar la parte de la planta que contiene el alcaloide y en tratarla con una solución alcalina [NH₃, HONa, (HO)₂Ca] que desplaza los alcaloides poniéndolos en libertad; como éstos son poco solubles en agua y muy solubles en cambio en el éter y cloroformo, se separan fácilmente con aquellos disolventes.

Los alcaloides aislados se combinan con ClH, SO₄H₂, ácido salicílico... pues es bajo la forma de clorhidratos, de sulfatos... como se utilizan en terapéutica.

PROPIEDADES y REACTIVOS. — Algunos alcaloides, que no contienen O, son líquidos: cicutina, nicotina, piperidina, etc. Todos los demás, que contienen O, son sólidos, cristalizados, muy poco solubles en agua, pero solubles en alcohol, éter, benceno, cloroformo; sólo la

morfina es insoluble en el benceno y en el cloroformo. Los alcaloides son, en general, levógiros; la cicutina, la atropina son dextrógiras; algunos son inactivos.

La reacción básica de los alcaloides es debida a la presencia de N amínico (secundario o terciario).

Las sales: sulfatos, clorhidratos, nitratos, acetatos, salicilatos, al contrario de los alcaloides libres, son solubles en agua, insolubles en éter y cloroformo. Sin embargo los oxalatos, fosfatos, tanatos y picratos son insolubles en agua.

Reactivos de los alcaloides. — Los alcaloides precipitan con:

los ioduros dobles de K y otro metal pesado:
 Hg, Cadmio, Bi

Ioduro de K + ioduro de Hg (reactivo de Mayer); Ioduro de K + ioduro de Bi (reactivo de Dragendorff); Ioduro de K + ioduro de Cd (reactivo de Marmé).

2) Ciertos ácidos: pícrico, fosfomolíbdico, fosfotúngstico, cloroplatínico, y especialmente el ácido tánico o tanino.

PRINCIPALES ALCALOIDES. — Se han aislado hasta la fecha varios centenares de alcaloides. He aquí los más conocidos y más empleados:

- 1) Estricnina y Brucina. Se extraen de la nuez vómica (Strichnos nux vómica). La estricnina (C₂₁H₂₂O₂N₂) y la brucina (C₂₃H₂₆O₄N₂) son venenos violentísimos; en dosis muy débiles se usan como estimulantes del sistema nervioso y del corazón,
- 2) Morfina: C₁₇H₁₉O₃N. El opio contiene 25 alcaloides diferentes: morfina, papaverina, laudanina ¹, narcotina, codeína, tebaína, etc. El opio es el jugo que se extrae de las cápsulas de la adormidera (papaver somni-

El láudano (de Sydenham, médico inglés (1660): es una solución de opio y de azafrán en un vino fuertemente alcohólico.

ferum); se practican incisiones en las cápsulas verdes; sale un zumo espeso blanco que se solidifica en lágrimas (fig. 64). El opio contiene 7-20 % de morfina.

La morfina descubierta por Derosne (1802), extraí-

da del opio y separada de los demás alcaloides por un tratamiento químico apropiado, es un cuerpo sólido cristalino, de sabor amargo, soluble en alcohol, insoluble en benceno y cloroformo. Con el Cl₃Fe en solución produce una coloración azul característica. Sus sales: cloruro, sulfato de morfina, son empleados como anestésicos generales e hipnóticos.

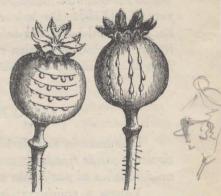


Fig. 64.

- 3) Codeína: C₁₇H₂₁O₃N. Se encuentra en el opio (0,8 %). Menos tóxica que la morfina, se emplea contra la tos.
- 4) Adrenalina: C₀H₁₃O₃N. Es un alcaloide de origen animal, que se extrae de las cápsulas suprarrenales. Es un vaso-constrictor y un hemostático muy poderoso.
- 5) Coniina o Cicutina: C₈H₁₇N. Descubierta por Giesecke (1827). Se halla en la "cicuta". Es un líquido incoloro, de olor repugnante, dextrógiro; es sumamente tóxica; recuérdese la muerte de Sócrates, envenenado por la cicuta.
- 6) Nicotina: $C_{10}H_{14}N_2$. Las hojas de tabaco contienen citrato y malato de nicotina, oscilando la proporción de nicotina entre 1-8 %.
- 7) .Cocaína: C₁₇H₂₁O₄N. La cocaína se extrae de las hojas de Coca que contienen otros muchos alcaloides; se emplea bajo la forma de clorhidrato de cocaína como anestésico local; pero, debido a su gran toxicidad, sólo puede servir para anestesias de corta duración. Como sucedáneas de la cocaína se usan cada vez más la novocaína, la stovaína, la eucaína, la tutocaína, alcaloides artificiales menos tóxicos.

- 8) Atropina: C₁₇H₂₃O₃N. Descubierta por Mein (1832). Es un alcaloide contenido en la belladona. El sulfato de atropina es utilizado en oftalmología, porque tiene la propiedad de dilatar la pupila. Sedante y antiespasmódico gastro-intestinal.
- 9) Quinina: C₂₀H₂₄O₄N₂ aislada por Pelletier y Caventou (1820). De la corteza de la quinas se extraen unos 30 alcaloides, siendo el principal la quinina. Bajo forma de sales, se emplea como antitérmico y analgésico y en el tratamiento de la malaria.

COLORANTES

Una materia es colorante cuando tiene un color particular y puede fijarse en una fibra textil de tal modo que no desaparece ni por acción de la luz, ni por el lavado.

Vamos a considerar las materias colorantes, no ya desde el punto de vista técnico de la tintorería, sino desde el de su

- I. CONSTITUCION QUIMICA. El color de una substancia colorante y la propiedad de unirse a las fibras están en relación estrecha con la estructura molecular y dependen de la presencia, en la molécula, de ciertos grupos no saturados; éstos son de 3 clases: 1) grupos cromóforos; 2) grupos auxocromos; 3) grupos ayudantes o salificables.
- a) Grupos cromóforos. Son los que dan el color. Las substancias incoloras que, por fijación de grupos cromóforos se vuelven coloreadas, reciben el nombre de substancias cromógenas. Los principales grupos cromóforos son:

el nitroso: $\rightarrow N = O$ el nitro: $\rightarrow N = O$

el etilénico: CC el carbonilo: CO

b) Grupos auxocromos. — Son los que intensifican o modifican el color primitivo. En ciertos casos, el color se vuelve más vivo (efecto hipercromo); otras veces, cambia el color: una substancia amarilla, por ej., tomará un tinte anaranjado, rojo, azul, etc. (efecto batocromo). Los auxocromos, como los cromóforos, son grupos no-saturados; los principales son:

$$-NH_2$$
 $-N < R -N < R -OH$

Pero una substancia coloreada no es necesariamente una materia colorante; dicha substancia coloreada debe unirse con las fibras; para ello requiere la presencia de

c) Grupos ayudantes o salificables, que solubilizan la substancia cromógena en las soluciones alcalinas, facilitando así su unión con las fibras.

Su presencia es indispensable, cuando la substancia cromógena no es directamente salificable. Los grupos básicos —NH₂, —NHR, ... hacen la substancia soluble en los ácidos; el —OH fenólico (—que tiene caracteres ácidos) la vuelve a veces soluble en los álcalis. Pero los grupos ayudantes aumentan mucho la solubilidad en las soluciones alcalinas. Esos grupos son:

Según la naturaleza de los grupos auxocromos y ayudantes, los colorantes orgánicos se pueden dividir en:

colorantes básicos (generalmente amino-derivados), solubles en los ácidos;

colorantes ácidos (generalmente sulfonados), solubles en las bases.

Para entender mejor el papel de los distintos grupos, tomaremos un ejemplo. Sea el benceno: C₆H₆, líquido incoloro. Con el grupo cromóforo: —N=N— forma el azobenceno: C₆H₅—N=N—C₆H₅ substancia cromógena de color amarillo, pero insoluble en agua y sin afinidad alguna para las fibras textiles.

Por introducción del grupo auxocromo: —N
$$< \frac{CH_3}{CH_3}$$

"dimetil-amino" se obtiene el dimetilamino-azobenceno:

$$C_6H_5$$
— N = N — C_6H_4 — N
 CH_3 cuyas sales son violadas.

Mediante la sulfonación el grupo ayudante: —SO₃H entra en la molécula, resultando una materia colorante soluble en los ácidos (color rojo) y en las bases ¹ (color amarillo-anaranjado) y que es la heliantina, o dimetilamino-azobenceno-sulfónico.

$$SO_3H$$
 — C_6H_4 — N = N — C_6H_4 — N CH_3
 CH_3

II. COLORANTES. — Hasta mediados del siglo pasado, se empleaban, en tintorería, colorantes extraídos de los vegetales y de los animales: el añil (tinctoria indigófera), la cúrcuma, la alizarina (de la Rubia tinctorum), la gualda, el palo de Campeche, la púrpura de los múrices, la sepia, la cochinilla, etc.

Hoy día, merced al prodigioso desarrollo de la Química del Carbono, se obtienen centenares de colorantes sintéticos, cuya fabricación constituye uno de los ramos más importantes de la Química industrial.

^{1.} La heliantina es soluble en los ácidos por su grupo auxocromo básico: dimetil-amino; es soluble en las bases por su grupo salificable: sulfónico. Los colorantes, ácidos y básicos como la heliantina, reciben el nombre de anfóteros.

Considerados bajo el aspecto de su unión con las fibras, los colorantes se dividen en: substantivos y adjetivos.

- a) Los colorantes substantivos son los que se fijan directamente en las fibras; con las fibras animales (lana, seda) la mayoría de los colorantes son substantivos.
- b) Los colorantes adjetivos requieren una preparación de la fibra (mordentado) con una substancia llamada mordiente; el colorante que no adhiere cuando se aplica directamente, forma con el mordiente una combinación insoluble o laca. Los mordientes más usuales son óxidos y sales de Al, de Fe, de Cr, de Cu, el tanino, los ácidos grasos. Las fibras vegetales exigen, casi siempre ser mordentadas; tienen sin embargo algunos colorantes substantivos.

ALCANFOR

El alcanfor es una cetona resultante de la oxidación de un E alcohol secundario cíclico, llamado borneol o "alcanfor de Borneo".

$$\begin{array}{c} C-CH_3\\ H_2C\\ H_3C-C-CH_3\\ CH_2\\ CH_2\\ CH_2\\ CH_2\\ CH_2\\ CH_3\\ CC-C-CH_3\\ CH_2\\ CH_3\\ CC-C-CH_3\\ CH_2\\ CH_3\\ CH_2\\ CH_2\\ CH_3\\ CH_2\\ CH_3\\ CH_2\\ CH_3\\ CH_2\\ CH_3\\ CH_2\\ CH_3\\ CH_3\\ CH_2\\ CH_3\\ CH_3$$

Estado natural y extracción. — Se encuentra en las hojas y en los tallos de la "Laurus camphora" que crece en la China y en el Japón. Se corta la madera en astillas y se destila con agua: el alcanfor arrastrado por el vapor de agua se sublima en cristales que se purifican por una serie de nuevas sublimaciones, en presencia de CaO y limaduras de hierro.

Hoy día, una gran parte del alcanfor comercial se obtiene por síntesis a partir de la esencia trementina. Propiedades y usos. — El alcanfor es un sólido que se presenta en masas cristalinas blancas, translúcidas, flexibles, de olor característico; funde a 176°, sublimándose fácilmente, aun a la temperatura ordinaria. Es soluble en éter, alcohol (alcohol alcanforado), en cloroformo, en los aceites (aceite alcanforado); insoluble en agua. Densidad — 0,992. Es dextrógiro. El alcanfor contenido en la esencia de matricaria es levógiro.

Se utiliza: en Medicina como calmante, antiespasmódico; como tónico cardíaco en inyecciones de aceite alcanforado.

En la industria del celuloide, de las pólvoras sin humo.

CAPÍTULO XXX

PROTIDOS (PROTEINAS)

Importancia biológica de los prótidos. — Los prótidos, o materias proteicas, o substancias albuminoideas, constituyen la materia fundamental, esencial de toda célula viva; entran en la composición del protoplasma de todos los seres vivos, especialmente de los animales; puede decirse que todos los fenómenos biológicos van acompañados de producción o transformación de materias proteicas. El 50 % de las substancias orgánicas del cuerpo humano está formado por prótidos. Con eso se comprende cuál debe ser la importancia de tales substancias y cuán necesario el estudio de su constitución y de sus propiedades.

ELEMENTOS CONSTITUTIVOS. — Las proteínas contienen C, H, O, N, casi siempre S; a menudo P y pequeñas cantidades de metales: Mn, Fe, Mg.

La composición centesimal, variable según las especies, se aparta poco de la siguiente:

Carbono	50-55	%
Hidrógeno	6,6-7,3	%
Oxígeno		
Nitrógeno	15-19	%
Azufre	0,3-2,4	%

Las funciones químicas que encontramos en las proteínas son las funciones: amina, ácido, amida, fenol, alcohol. Las principales son las funciones amina y ácido. HIDROLISIS DE LOS PROTIDOS. AMINO-ACI-DOS. — Los prótidos son substancias hidrolizables, o sea desdoblables, por adición de los elementos del agua, en otras substancias menos complejas.

La hidrólisis de las proteínas puede hacerse con:

- 1) agua sobrecalentada, ligeramente acidulada;
- ácidos minerales: ClH concentrado, SO₄H₂ al
 %.
 - 3) álcalis;
- 4) diastasas proteolíticas: son las diastasas contenidas en los fermentos digestivos: pepsina, tripsina, erepsina.

Sea cual fuera el medio empleado: ácidos, álcalis, agua, diastasas, la hidrólisis se hace por fases: las moléculas proteicas, muy grandes y muy complejas, se disgregan, se descomponen en moléculas cada vez más sencillas. Se obtiene así sucesivamente:

albumosas → peptonas → polipéptidos → amino ácidos.

Del mismo modo que los polisacáridos (pág. 213) resultan de la condensación de varias moléculas de osas con eliminación de agua, así también las substancias proteicas provienen de la condensación, con eliminación de agua, de varias moléculas de amino-ácidos. Estas son, pues, las unidades fundamentales, con las cuales se construye el edificio proteico.

La molécula de agua, eliminada en la condensación de 2 amino-ácidos, se forma a expensas:

del -OH de la función ácido de uno, de un H de la función amina del otro.

Así, por ejemplo, los 2 amino-ácidos: glicocola y alanina se unen, con pérdida de una mol. de agua, dando la glicil-alanina:

Los dos ácidos quedan, pues, unidos por: -NH-CO-. Ese grupo recibe el nombre de "ligadura peptídica"; lo encontramos ya en el biuret (pág. 283):

Los amino-ácidos. — Son substancias de funciones mixtas: amina y ácido. La función "amina" puede encontrarse en el C vecino del C que lleva la función ácido, o bien en un C separado del C carboxílico por 1, 2, 3... carbonos; la posición de la función amina se señala por letras: $a, \beta, \gamma...$ Cuando las funciones ácido y amina se hallan en los extremos de la cadena carbonada, se tiene un ω amino-ácido. Los amino-ácidos constitutivos de los prótidos naturales son α amino-ácidos y ω amino-ácidos.

Las proteínas naturales están formadas por unos 25 amino-ácidos; 1 he aquí algunos:

С—СН₂—СН . **NH**₂—СО . ОН
—ОН

Fenil-α-amino-propanoico o fenilalanina p-oxifenil-α-aminopropanoico o tirosina

Entre los demás cabe citar: el triptofano, la leucina, la lisina, la histidina, la cistina, el ácido aspártico.

^{1.} Los hay con 1 función amina y 1 función ácido; con 2 funciones ácido y 1 función amina (amino-diácidos); con 1 función ácido y 2 funciones amina (diamno-ácidos). Algunos llevan, además, la función "alcohol", o la función "tiol".

CLASIFICACION. ESTADO NATURAL. — En los últimos Congresos Internacionales, los químicos han resuelto incluir bajo la denominación de

Prótidos todos los compuestos que, por hidrólisis completa, dan origen a uno o varios amino-ácidos.

Se dividen en:

PROTEÍNAS Y PROTEIDOS

Proteínas son los prótidos que, por hidrólisis completa, dan amino-ácidos solamente.

Proteidos son prótidos complejos que se desdoblan por hidrólisis en proteínas y en otras substancias no protídicas.

Proteínas (u Holoproteínas). — Las proteínas se clasifican en tres grupos:

- 1) Proteínas simples o Albúminas. Comprenden varias especies, siendo las principales:
- a) LAS ALBÚMINAS propiamente dichas; las más importantes y más conocidas son:

ovalbúmina, contenida en la clara de huevo; suero-albúmina, del suero sanguíneo; lacto-albúmina, que se halla en la leche.

b) LAS GLOBULINAS que acompañan las albúminas:

ovoglobulina, de la clara de huevo; suero-globulina, del suero; lacto-globulina, de la leche.

- c) LAS PROLAMINAS Y GLUTELINAS, que se encuentran en los granos de los cereales: gliadina del trigo, hordeína de la cebada, etc.
- Proteínas modificadas o desnaturalizadas. Son los productos de la transformación hidrolítica de las pro-

teínas simples; comprenden por orden de complejidad decreciente:

albumosas → peptonas → polipéptidos → amino-ácidos.

3) Proteínas degeneradas o Escleroproteínas o Albumoides. Son las proteínas de los tejidos de sostén: óseo, cartilaginoso y muscular. Contienen más C y más O que las proteínas simples y ofrecen gran resistencia a los agentes hidrolizantes. Las principales son: el colágeno del cartílago; la oseína de los huesos, la queratina de los cabellos, plumas, pezuñas; la elastina de los músculos; la esponjina de las esponjas; la serina y la fibroína de la seda, etc.

La gelatina es oseína hidratada.

Proteidos (o Heteroproteínas). — Se subdividen en:

- glicoproteidos, complejos de proteínas y de glúcidos; encuéntranse en la saliva, en los tendones, en los huesos.
- 2) fosfoproteidos, ricos en fósforo. A ese grupo pertenecen: la caseína de la leche; sobre 35 % de substancias proteicas contenidas en la leche de vaca, los 30 % son de caseína, los 5 % de lactoalbúmina y lactoglobulina:

la vitelina de la yema de huevo.

- 3) nucleoproteidos: combinaciones de proteínas con ácidos nucleicos; ¹ se encuentran principalmente en los núcleos celulares, vegetales y animales;
- 4) cromoproteidos: son proteidos que resultan de la combinación de proteínas con pigmentos coloreados; comprenden:

los cromoproteidos animales: hemoglobina, oxihemoglobina, bilirrubina, biliverdina, etc.

los cromoproteidos vegetales: clorófilas, xantófila, etc.

^{1.} Los ácidos nucleicos son substancias complejas, resultantes de la unión del ácido ortofosfórico con osas (pentosas) y con bases nitrogenadas.

PROPIEDADES DE LOS PROTIDOS. — El estudio de los prótidos ha demostrado que poseen todos algunas propiedades comunes, generales, a saber:

- 1) estructura complejísima y peso molecular muy elevado;
 - 2) estado coloidal;
 - 3) reacciones de precipitación;
 - 4) reacciones de coloración.

Estructura de las proteínas. Peso molecular. — La estructura del edificio molecular proteico es muy compleja; los fragmentos que se obtienen por hidrólisis son muchos y diversos; ¿cómo están asociados en la molécula? Muy poco se sabe al respecto. Otro obstáculo, que dificulta sumamente el examen de los prótidos, es que no cristalizan y no pueden destilar sin descomponerse, de modo que los métodos de análisis inmediato para separarlos al estado de pureza resultan ineficaces.

Los pesos moleculares deben ser enormes como las moléculas. Según las primeras determinaciones, el peso molecular oscilaría entre 16.000 y 34.000. Otros métodos, especialmente el método de Svedberg (velocidad de sedimentación de las moléculas en la ultracentrifugación),¹ dan pesos más elevados aún: la sueroalbúmina tendría un peso molecular de 67.500 y la sueroglobulina de 104.000.

Estado coloidal. — Salvo los amino-ácidos, los prótidos no forman soluciones verdaderas, sino soluciones coloidales. No dializan, presentan el fenómeno de Tyndall, etc. (Véase: Química Inorgánica: Estado coloidal). Compruébese con una solución coloidal de albúmina de huevo en agua destilada.

^{1.} El último modelo (1935) de supercentrifugadora de Svedberg alcanzó la velocidad de 145.000 revoluciones por minuto. El agente de propulsión es hidrógeno comprimido.

Reacciones de precipitación. — Los prótidos forman, pues, soluciones coloidales con el agua, con las soluciones ácidas, salinas o alcalinas diluídas. Pero precipitan por:

- a) los ácidos fuertes concentrados: SO₄H₂,NO₃H, ácido tricloracético;
- b) las sales de metales pesados: sales de hierro, de cobre, de mercurio, de plomo: ferrocianuro potásico, cloruro mercúrico, sulfato de Cu, acetato de plomo, etc.,
- c) los reactivos de los alcaloides (p. 339): ácido pítrico, tanino, ácido fosfomolíbdico, ácido sulfosalicílico 1
 - d) por el alcohol;
- e) coagulan por el calor. Calentando por ejemplo, una solución de clara de huevo, coagula. Los huevos endurecen por inmersión en agua hirviendo.

La precipitación recibe el nombre de defecación cuando, por adición de agua, no se redisuelve el precipitado. Hay defecación, v. gr., con las sales de plomo y de mercurio.

La coagulación (precipitación por el calor) es también irreversible, como la defecación; al agregar agua, no se logra disolver nuevamente el precipitado.

Reacciones de coloración. — Son muy importantes para el estudio analítico de las proteínas. Las tres principales son:

a) reacción xantoproteica. El NO₃H, en caliente, ² ataca las substancias proteicas, dando un precipitado de color amarillo-canario (ver lámina Nº 11); por adición de un hidróxido alcalino (HONa), el precipitado se pone anaranjado-oscuro (lámina Nº 12). Esta reacción es la que ocurre cuando dejamos caer sobre la piel

^{1.} El ácido sulfosalicílico se forma por acción de los vapores de SO₃

C₀H₃

CO.OH sobre el ácido salicílico seco. Cristaliza en agujas largas, muy solubles en agua y en alcohol.

^{2.} Lentamente en frío.

una gota de ácido nítrico; la dan todas las proteínas integradas por amino-ácidos de estructura bencénica (fenilalanina, tirosina...).

b) reacción del biuret. Hemos dicho ya (página 283) que el biuret resulta de la condensación de 2 mols. de urea con pérdida de una mol. de NH₃. El biuret y las proteínas son muy sensibles a la reacción siguiente: una solución de biuret, o de proteína, fuertemente alcalinizada con HOK, toma una coloración violeta al agregarle unas gotas de una solución muy diluída (2 %) de SO₄Cu. (Ver láminas Nros. 9 y 10).

Con las proteínas modificadas (albumosas y peptonas), la coloración es rosada. Los amino-ácidos no dan la reacción del biuret; son "abiuréticos".

Esta reacción, efectivamente, es característica de la "ligadura peptídica" (pág. 369): –NH–CO–, que une los amino-ácidos condensados. Los amino-ácidos libres, separados, ya no tienen dicha ligadura.

c) reacción de Millon. El reactivo de Millon es una solución de nitratos mercurioso y mercúrico en ácido nítrico. Adicionado a una solución de proteína provoca la formación de un precipitado blanco que, por el calor, toma un color rojo-flor de durazno, de aspecto esponjoso y más liviano que la solución, razón por la cual sube a la superficie (lámina, nº 13). Esta reacción, la dan las proteínas que en su constitución, contienen tirosina.

Nótese que es necesario calentar, pues ciertas substancias no proteicas (v. gr.: urea) dan un precipitado blanco con el reactivo de Millon; pero no cambia la coloración por el calor.

Las reacciones de precipitación y de coloración que acabamos de describir pueden realizarse muy fácilmente con clara de huevo desleída en agua destilada y filtrada.

La clara de huevo consta esencialmente de ovalbúmina y de ovoglobulina; ésta es insoluble en agua destilada, pero soluble en agua salada. Si pues, desleímos clara de huevo en agua destilada, tendremos una solución coloidal de ovalbúmina; al filtrarla quedará separada la ovoglobulina insoluble.

El ácido acético no precipita la ovalbúmina: sin embargo basta agregar unas gotas de ferrocianuro de K. para obtener precipitado. La ovoglobulina precipita por el ácido acético.

LANA Y SEDA

La lana, producida por los ovinos (ovejas, llamas, etc.) y E por algunas especies de caprinos (cabras, vicuñas), se presenta en filamentos flexibles, ondulados, algo ásperos al tacto, cuyo tamaño varía de 5 a 40 ctms. y el diámetro de 0,015 a 0,08 mm.

Ouímicamente, la lana está formada, en su mayor parte, por una escleroproteína, la queratina, que contiene C, H, O, N y una buena proporción de S.

Ultimamente, el italiano Ferretti ha conseguido un producto muy parecido a la lana y de excelentes cualidades textiles: el lanital preparado a partir de la caseína de la leche.

La seda natural está formada por filamentos cilíndricos, finísimos y brillantes (brillo "sedoso") producidos por las glándulas sericígenas de los gusanos de seda: contiene 60-70 % de fibroína y 30-36 % de serina. La serina, de consistencia gomosa, envuelve v aglutina los filamentos de fibroína.

CAPÍTULO XXXI

CICLO BIOQUIMICO DE LOS ELEMENTOS

Al iniciar el presente curso de Química del Carbono enumeramos los pocos elementos que entran en la constitución de los organismos vivientes: C, H, O, N, S, P, con unos 23 más, y que han sido llamados elementos biogenésicos.

Cabe ahora preguntar: los organismos vivientes, animales y vegetales, ¿de dónde sacan y cómo se incorporan aquellos elementos? ¿Cómo penetran dichos elementos en la materia viva? ¿Qué transformaciones sufren? y ¿de qué manera los organismos vivientes restituyen esos mismos elementos al mundo exterior?

Para contestar ordenada y claramente estas preguntas, dividiremos este capítulo en tres partes:

- 1) Nutrición vegetal o sea: a) Alimentación de las plantas a partir de substancias minerales; b) Síntesis de compuestos orgánicos realizadas por los vegetales.
- 2) Nutrición animal: a) Alimentación de los animales con las substancias orgánicas vegetales; b) Transformaciones que experimentan estas substancias en los organismos animales.
- 3) Mineralización de los compuestos orgánicos vegetales y animales, o sea su restitución al medio exterior y su descomposición en substancias minerales.

NUTRICION VEGETAL

ALIMENTACION DE LAS PLANTAS. — Exceptuando las plantas (saprófitas y parásitas) que, por carecer de clorófila, se nutren con las substancias orgánicas elaboradas por los vegetales verdes o por los animales (bacterias, hongos, etc.), todas las plantas toman su alimento del reino mineral.

a) Teoría de Liebig y su comprobación. — En 1840 ¹ Liebig publicó una obra que llevaba por título: "Química Orgánica aplicada a la agricultura y a la fisiología", en cuya primera página afirmaba lo siguiente: "Es la naturaleza inorgánica exclusivamente la que suministra a los vegetales las fuentes de su alimentación". Esa afirmación categórica tuvo resonancia y llamó la atención de los biólogos sobre los problemas agrícolas y el empleo de los abonos químicos para la fertilización de los terrenos de cultivo.

La verificación experimental de la teoría de Liebig se realiza cómodamente:

- 1) cultivando semillas (granos de trigo, porotos) en arena húmeda, previamente calcinada y lavada. Las semillas germinan utilizando sus reservas nutritivas, pero después de algunos días se marchitan y mueren;
- 2) cultivándolas en agua que contiene sales: nitratos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, brotan y crecen normalmente produciendo flores y frutas.

¿Cuáles son las substancias minerales que brindan a los vegetales los elementos biogenésicos que necesitan? En otros términos:

b) ¿Cuáles son los alimentos de los vegetales? — Unos se hallan en la atmósfera y son absorbidos principalmente por las hojas; son:

En 1653, Bernardo Palissy sostenía ya que los vegetales se alimentan sólo con las sales contenidas en el suelo.

el CO₂ absorbido por las plantas con clorófila; proporciona todo el C orgánico contenido en los vegetales;

el Nitrógeno que ciertas plantas (leguminosas, algas, musgos) fijan directamente; esa fijación es obra de ciertas bacterias que forman nodosidades en las raíces de aquellas plantas. Las leguminosas pueden fijar enormes cantidades de N, enriqueciendo así el suelo; la alfalfa puede fijar hasta media tonelada de N por hectárea;

el Oxígeno del aire, indispensable para la respiración de las plantas.

En el suelo los vegetales encuentran:

el H2O, que por disociación da Hidrógeno y Oxígeno;

sales: nitratos, de los que sacan el Nitrógeno, elemento esencial de toda célula viva; fosfatos, sulfatos, que proporcionan el P y el S; cloruros, carbonatos, silicatos, etc. Salvo el N atmosférico fijado directamente por las leguminosas, el N nítrico (nitratos) es el único absorbible por los vegetales;

metales: K, Ca, Mg, Fe, Zn, etc., en las sales que acabamos de enumerar.

Todas esas sales, disueltas en agua, son absorbidas por los pelos absorbentes de las raíces y suben por los vasos leñosos hasta los parénquimas clorofílicos de las hojas, que constituyen un verdadero laboratorio donde se realiza la síntesis de las substancias orgánicas.

LAS GRANDES SINTESIS EN LOS ORGANIS-MOS VEGETALES.—Con las pocas substancias minerales nombradas: CO₂, H₂O, nitratos, sulfatos, fosfatos, cloruros, etc., las plantas verdes, bajo la acción de las radiaciones solares, elaboran los más variados productos. El mecanismo de esas maravillosas síntesis es poco conocido aún, y, al respecto, sólo podemos emitir hipótesis. He aquí las más aceptadas hoy en día.

- a) Síntesis de los glúcidos: glucosa, fructosa, sacarosa, almidón, inulina, celulosa. Comprende varias fases:
 - 1) Disociación parcial del CO2:

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + O$$

2) Disociación total del agua:

$$H_2O \longrightarrow 2H + O$$

3) Formación de metanal por reacción del hidrógeno naciente sobre el CO:

$$2 H + CO \longrightarrow H$$
—CHO

4) Polimerizaciones del metanal. Recuérdese la facilidad con que se condensan los aldehidos (pág. 182).

6 H—CHO
$$\longrightarrow$$
 C₆H₁₂O₆ glucosa

5) Condensación de n moléculas de glucosa con eliminación de n moléculas de agua: se forman así los diy los poli-holósidos: sacarosa, almidón, celulosa:

$$n C_6 H_{12} O_6 \longrightarrow n H_2 O + (C_6 H_{10} O_5) n$$

- b) Síntesis de los lípidos: aceites, manteca, grasas. Resultarían de la fermentación directa de las glucosas y del almidón, por acción de ciertas diastasas, con producción de CO₂, ácidos y glicerina; luego los ácidos, al combinarse con la glicerina, forman aceites y grasas. Recuérdese la fermentación de la glucosa por acción de la levadura: además de etanol y CO₂, se obtenían ácidos, glicerina, materias grasas.
- c) Síntesis de los prótidos: substancias protoplasmática y nuclear, aleurona, gluten. Sería obra de las radiaciones absorbidas por la clorófila y comprendería:
- 1) una reducción de los nitratos y formación de NH₃ y de O.
- 2) una combinación del NH3 con el CO, resultante de la reducción del CO2:

3) polimerizaciones sucesivas de la metanamida, análogas a las del metanal; al combinarse con las substancias ternarias (azúcares, almidón, etc.), esos polímeros originan los productos proteicos más complejos.

NUTRICION ANIMAL

ALIMENTACION DE LOS ANIMALES. — Los animales, tanto los herbívoros como los carnívoros que se nutren de la carne de los herbívoros, necesitan:

- a) Alimentos minerales 1: agua, sales (especialmente cloruro de sodio, fosfatos, carbonatos, sulfatos); oxígeno del aire: el consumo diario de O por el hombre adulto es de unos 540 litros.
- b) Alimentos orgánicos: glúcidos, lípidos, prótidos. Los de origen vegetal proporcionan sobre todo glúcidos: glucosa (uvas), fructosa (frutas), sacarosa (caña, remolacha, zanahoria), almidón (papa, cereales), con pequeñas cantidades de prótidos (gluten del trigo, porotos, lentejas) y de lípidos (aceites diversos).

Los de origen animal suministran, en cambio, muchos prótidos (carne, huevos, leche) y lípidos (grasas, mantecas), con una reducida porción de glúcidos (lactosa de leche).

Esos alimentos orgánicos, el animal los puede transformar en nuevas substancias orgánicas, adaptándolos a las necesidades de su organismo. En los párrafos siguientes, vamos a indicar brevemente aquellas transformaciones. ²

TRANSFORMACIONES DE LAS SUBSTANCIAS ORGANICAS VEGETALES en los organismos animales.

a) Digestión. — Los alimentos vegetales, ingeridos por el hombre, deben ser digeridos, es decir, transformados en substancias solubles y asimilables. Esas transformaciones digestivas son realizadas por varios fermentos

En 1851, Liebig, en sus "Nuevas Cartas sobre Química" llamó la atención sobre el papel nutritivo de las materias minerales en los animales.
 Ciñéndonos al organismo humano.

solubles o diastasas, contenidas en los jugos digestivos. Se dividen en:

- 1) diastasas amilolíticas (amilasa, maltasa, invertasa, lactasa) que desdoblan los glúcidos hasta reducirlos a glucosas;
- 2) diastasas lipolíticas (lipasa gástrica, lipasa pancreática) que saponifican las grasas y aceites;
- 3) diastasas proteolíticas (pepsina, tripsina, erepsina), que hidrolizan las moléculas proteicas, desintegrándolas y reduciéndolas a amino-ácidos solubles.

a	Jugos ligestivos	Diastasas	Substancias transformadas	Productos
	Saliva	Ptialina	Almidón (cocido)	> Maltosa
DOS	Jugo pancreático	Amilopsina	Almidón (Maltosa	—→ Maltosa —→ Glucosa
CLUCIDOS	Jugo intestinal	Maltasa Invertasa	Maltosa Sacarosa	—→ Glucosa —→ Glucosa Fructosa
		Lactasa	Lactosa	Galactosa Glucosa
DOS	Jugo gástrico	Lipasa gástrica	Grasas (emulsionadas)	Acidos grasos Glicerina Jabones
LIPIDOS	Jugo pancreático	Esteapsina	Grasas (emulsionadas por la bilis)	Acidos grasos Glicerina Jabones
	Jugo	Quimosina o lab-fermento	Caseína	—→ (la coagula)
PROTIDOS	gástrico	Pepsina (activada por el ClH)	Proteinas	Albumosas Peptonas
	Jugo pancreático	Tripsina (activada por la enteroquinasa)	Proteînas Peptonas	→ (Albumosas (Peptonas → Amino-ácidos
	Jugo intestinal	Erepsina	Peptonas	

Las diastasas gástricas actúan en medio ácido (ClH contenido en el jugo gástrico: 2 %); las diastasas pancreáticas e intestinales obran en medio alcalino: la bilis, al mismo tiempo que emulsiona las grasas, neutraliza la acidez del quimo y alcaliniza el medio.

- b) Asimilación o anabolismo. Los productos de la digestión: glucosas, grasas saponificadas, amino-ácidos, atraviesan por ósmosis las paredes del tubo digestivo, principalmente el epitelio del intestino delgado y entran en el medio interno por la vía sanguínea o por la vía linfática. Pero sufren entonces nuevas transformaciones:
- 1) la glucosa se polimeriza, en parte, para formar glicógeno, que se acumula en el hígado y en los músculos. El glicógeno o "almidón animal": (C₆H₁₀O₅)n constituye una reserva de glucosa. Esta se halla en la sangre en la proporción de 1-1,5 gr. por litro. Cuando la sangre se empobrece en glucosa, el glicógeno se hidroliza para proporcionar la glucosa necesaria;
- 2) los lípidos, saponificados durante la digestión, se esterifican o sea se reconstituyen después de la absorción, formando:

la grasa circulante que se halla en la sangre;

la grasa de reserva que se almacena en los tejidos adiposos subcutáneos;

la grasa protoplasmática.

- 3) los amino-ácidos se vuelven a unir en moléculas proteicas nuevas, distintas de las proteínas ingeridas, formando así las proteínas específicas.
- c) Desasimilación o catabolismo. La glucosa y el glicógeno, las grasas y los diversos prótidos asimilados por el organismo van a ser transformados todavía en la desasimilación. Es que todos los fenómenos vitales van acompañados de un gasto de energía, de un incesante desgaste, de una continua destrucción de los materiales

que constituyen el ser viviente; destrucción y desgaste que hacen indispensable el aporte continuo de materiales alimenticios, que, después de digeridos y absorbidos, reparen los tejidos y proporcionen al organismo nuevas fuentes de energía.

Los glúcidos y los lípidos son alimentos energéticos, productores de energía y de calor. Los prótidos son alimentos plásticos, destinados a la reparación de los tejidos destruídos ¹.

- 1) Los glúcidos (glicógeno, glucosa) son oxidados, quemados al nivel de los tejidos, con producción de ${\rm CO}_2 + {\rm H}_2{\rm O}$; su combustión produce calor y energía. La combustión de 1 gr. de glucosa desarrolla 4.230 calorías-gramo.
- 2) Las grasas son oxidadas y luego quemadas dando: CO₂ + H₂O; su poder energético y calorífico es mucho mayor que el de los glúcidos: 1 gr. de grasa produce 9.400 calorías-gramo; pero su combustión es muy lenta y difícil por la muy escasa cantidad de O que contiene ².
 - 3) Los prótidos. Poco se sabe acerca de la desasimilación de las proteínas en el organismo. Los productos finales de la desintegración proteica se encuentran en la orina y son:

la UREA, que contiene más de los 80 % del N proteico; la cantidad de urea es de 20-25 grs. por litro de orina;

el ÁCIDO ÚRICO (pág. 285): 0,5 grs. por litro;

BASES PÚRICAS: CREATININA. El ácido úrico y las purinas provienen de la destrucción de los núcleo-proteidos.

2. Compárese la proporción de O en las fórmulas moleculares de la glucosa: $C_aH_{10}O_a$, y de la palmitina: $C_{st}H_{0s}O_a$.

Una porción de prótidos es quemada, junto con los glúcidos y lípidos; la combustión de 1 gr. de proteína produce 4.200 calorías-gramo.

Además de estas substancias orgánicas nitrogenadas, la orina contiene:

AMONÍACO, en una proporción que oscila entre 3 y 5 % del N total;

SULFATOS (azufre ácido), compuestos sulfurados (azufre neutro), FOSFATOS, CLORUROS.

La presencia de sulfatos y de fosfatos procede del S y del P contenidos en las proteínas y particularmente en los núcleo-proteidos y fosfo-proteidos.

MINERALIZACION

La descomposición de las substancias orgánicas devuelve al reino mineral los elementos biogenésicos. Ese retorno al medio circundante se hace por varias vías: respiración, excreción, putrefacción.

- a) Glúcidos y lípidos. Todas las células vivas, animales y vegetales, respiran; toman el O del medio exterior para quemar los glúcidos y los lípidos con producción de CO₂ y H₂O que son eliminados por las vías respiratorias: estomas, pulmones, branquias.
- b) Prótidos. El N proteico es eliminado por varias vías:
 - 1) por excreción: orina;
- 2) por la putrefacción intestinal, en el intestino grueso, donde un sinnúmero de bacterias transforman las substancias alimenticias, especialmente las proteínas no digeridas y no absorbidas, en compuestos nitrogenados: NH₃, indol, escatol, ptomaínas, compuestos oxigenados: fenoles, ácidos oxi-aromáticos, SH₂ y H₂.
- 3) por la putrefacción de vegetales y de cadáveres animales, que son presa de una multitud de bacterias (ba-

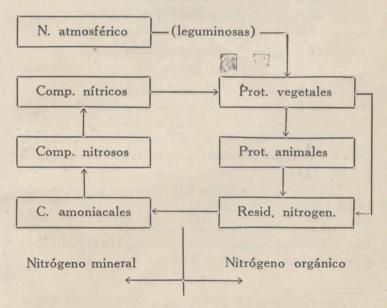
cillus subtilis, bac. putridus, bac. proteus mirabilis, proteus vulgaris), que desintegran los tejidos en substancias nitrogenadas.

La mineralización de esos residuos nitrogenados, contenidos en la orina, las materias fecales, los cadáveres putrefactos, es obra de tres clases de bacterias:

a) bacterias amoniacales que "amonizan" dichos residuos, transformándolos en amoníaco y sales amoniacales. Así, por ejemplo, el micrococo hidrata la urea dando carbonato de amonio:

$$CO(NH_2)_2 + 2 H_2O \longrightarrow CO_3(NH_4)_2$$

- b) bacterias nitrosomonas que oxidan los compuestos amoniacales, transformándolos en nitritos;
- en nitratos, directamente absorbibles por las plantas.



Ciclo bioquímico del Nitrógeno

En resumen:

Las plantas verdes, bajo la acción de las radiaciones solares, toman del reino mineral:

el	C	al estado de CO2
el	H	al estado de H ₂ O
el	N	al estado de nitratos
		The state of the s
	de la companya della companya della companya de la companya della	o de Nitrógeno libre
el	P	o de Nitrógeno libre al estado de fosfatos

Las substancias orgánicas, sintetizadas en las plantas, ingeridas por los animales para su alimentación, digeridas, asimiladas, quemadas y desasimiladas en los organismos animales (y vegetales) retornan al reino mineral, devolviendo:

el	C	 	 al	estado	de	CO ₂
el	H	 	 al	estado	de	H_2O
el	N	 (al	estado	de	amoníaco
. 7						→ nitritos

> nitratos.

el	P	-				al	estado	de	fosfatos.
el	S			į.		al	estado	de	sulfatos.

El O, que entra en la composición de los glúcidos, lípidos y prótidos es absorbido por las plantas al estado de CO₂, H₂O.

El O de la respiración interviene en la combustión de los glúcidos y lípidos. 1

Así se cierran los ciclos bioquímicos de los principales elementos biogenésicos: Carbono, Hidrógeno, Oxígeno, Nitrógeno, Azufre y Fósforo.

^{1.} Se ha calculado que del O introducido en el organismo 750 grs. entran por las vías respiratorias y 200 grs. por los alimentos.

Para compendiar este Capítulo y en homenaje al genial creador de la Química moderna, citaremos algunas frases escritas hace ya siglo y medio: 1

"Los vegetales toman del aire que los rodea, del agua "y del reino mineral, las materias necesarias para su orga-"nización".

"Los animales se alimentan ya sea con vegetales, ya "con otros animales alimentados a su vez con vegetales; "de tal manera que las materias de que están formados "provienen, en resumidas cuentas, del aire y del reino mi-"neral".

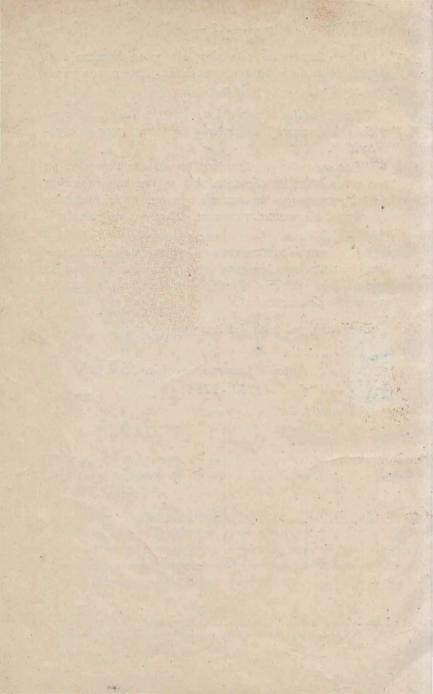
"Finalmente la fermentación, la putrefacción y la com-"bustión devuelven sin cesar a la atmósfera y al reino "mineral los principios fijados y transformados por los "vegetales y los animales".

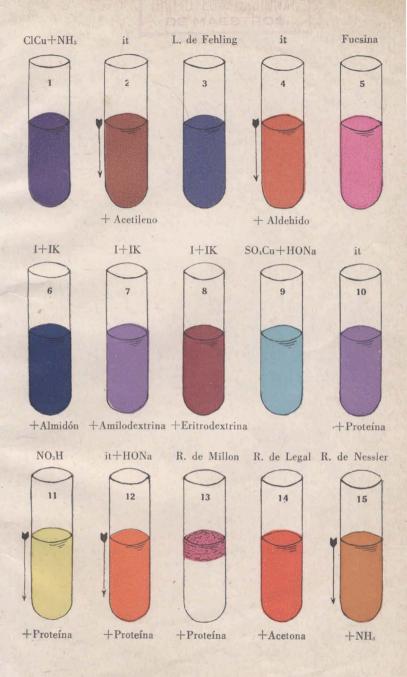
Son estas, palabras del inmortal

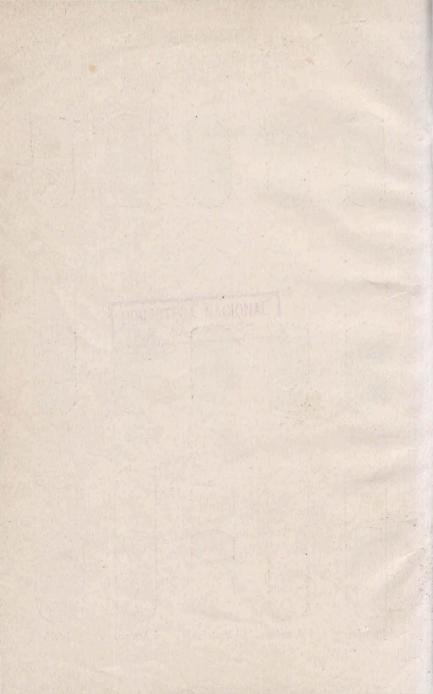
Antonio Lorenzo Lavoisier (Q.E.P.D.) (1743 - 1794)

BIBLIOTEGA NACIONAL DE MAESTROS

^{1.} Publicadas en 1847 por J. B. Dumas.









INDICE ALFABETICO

	Pág.		Pág.
Aceites	267	Acidos benceno-sulfónicos	309
" de alquitrán	301	Acroleína	159
,, lubricantes	138	Adrenalina	341
Acetanilida	329	Alanina	349
Acetato de etilo	264	Albúminas	350
Acetatos	229	Albumosas	350
Acetileno	117	Alcaloides	351
Acetiluros	117	Alcanfor	345
Acido acético	227	Alcohol absoluto	152
" acetilsalicílico	333	" bencílico	335
" acrílico	231	" desnaturalizado.	156
" benzoico	332	,, etílico	151
" cianhídrico	275	" metílico	157
" cítrico	239	" (industria del) .	176
,, esteárico	265	Alcoholatos	149
,, fénico	318	Alcoholes	144
" fumárico	81	Aldehido benzoico	330
" gálico	334	" etílico	186
" láctico	236	" fórmico	189
, maleico	81	Aldehidos	180
", oleico	265	" aromáticos	330
" oxálico	234	", aldolización .	183
" palmítico	264	Aldoles	183
" pícrico	326	Aldosas	202
" propiólico	231	Algodón-colodión	219
,, salicílico	333	" pólvora	219
" sulfosalicílico	353	Alizarina	316
,, tánico	334	Almidón	214
" tartárico	237	Alquitrán de hulla	301
" tricloracético	229	,, de madera	243
, úrico	285	Amidas	280
Acidos	222	Amigdalina	220
Acidos aromáticos		Aminas	

		Pág.		Pág.
Amino-ácidos		348	Cocaína	341
Análisis cualitativo		21	Colorantes	342
" cuantitativo .		26	Cracking	136
" elemental		21	Creosota	243
" elemental , inmediato		8	Crioscopía	39
Anhidridos		253	Crómica (mezcla)	93
Anilina		327	Cromóforos	342
Antipirina		337	Cromógenos	342
Antraceno	16	315	Crotonización	183
Antranoles		322	Desnaturalizantes	156
Aspirina		333	Destilación	12
Auxocromos		343	" fraccionada .	12
Azúcar de caña		211	Dextrinas	217
" de leche		211	Diálisis	12
" de remolacha .		213	Diastasas	167
Bakelita		191	Difenoles	320
Benceno		306	Digestores	11
Benzol		302	Digitalina	221
Benzoquinona		324	Dimetilamina	280
Biogenésicos (elementos	()	2	Dinamita	263
Biuret		283	Disacáridos	208
Brea		302		17
Brucina		340	Ebullición (p. de)	40
Bujías		270	Ebulloscopía	238
Butanodioldioico		237	Enantiomorfos	82
Carbilaminas		274	Enzimas	167
Carbono asimétrico .			Especie química :	8
Carbono (átomo de).			Estearina 265,	270
Carburantes			Ester acético ,	263
Caseína			Estereoisomería	78
Catálisis			", geométrica	79
Celita			,, óptica .	81
Celuloide		219	Esteres	257
Celulosa			Esterificación	258
Cerveza			Estricnina	340
Cetonas			Etanal	186
Cetosas			Etanoatos	229
Cianuros				227
Cloral				151
Cloroformo			Etano-oxi-etano	250
Cloruros de ácido			Eteno	

	Pág.		Pág.
Eteres	247	Hidrólisis	94
Eter sulfúrico		Hidroquinona	320
Etino	117	Hulla	296
Extractores	-11	Isomería de compensación	77
Fenilamina	327	" de posición	76
Fenilalanina	349	" metamería	77
Fenodioles	320	", geométrica	79
Fenoles	317	,, óptica	81
Fermentación	162	Isonitrilos	275
Fermentos figurados	165	Lactosa	211
" seleccionados	178	Lana	
" solubles	167	Levadura	
Floroglucina	321	Levulosa	
Formol	189	Licor de Fehling	
Fórmula mínima	33	Lípidos	
,, molecular	41		
Freón	126	Madera (destilación)	175
Fructosa	207	Malta	211
Funciones químicas	45	Maltosa	160
Furfurano	337	Maná	160
Fusión (p. de)	17	Manita	160
Galactosa	207	Melinita	326
	191	Mercaptanes	161
Galalit	158	Metamería	77
Glicerol	158	Metanal	189
Glicocola	349	Metano	100
Glicol		Metanol	157
Glúcidos	200	Metilamina	279
Glucosa	206	Monosacáridos	202
Glucósidos	220	Morfina	340
Grasas	265	Mutarrotación	205
Grisú			313
Grupos funcionales	45	Naftaleno	322
Heliantina	344	Naftoles	341
Heterósidos	220	N 24 18	272
Hidratos de carbono	200	N. 1	308
Hidrocarburos acetilénicos		Nitrobencenos	219
and the same of th	306	Nitroglicerina	262
etilénicos	105	Nomenclatura	45
;, saturados	95	Nutrición vegetal	357
Hidrogenación . ,		" animal	360
and of charton	,,,	ii amma	200

	Pág.		Pág.
Oleína	266	Reactivo de Lieben	199
Organo-magnesilos	128	de Millon	
Organo-metálicos		,, de Nessler	23
Osas		,, de Schweizer	218
Osidos 208,	213	Resorcina	320
Oxidación	92	Sacarosa	209
Palmitina	266	Saccharomyces	166
Peptonas	351	Salicilatos	3.33
Peso molecular	3.5	Salicina	221
Petróleos	129	Saponificación	258
Piramidón	. 338	Seda natural	355
Piridina	338	Sedas artificiales 219,	220
Pirrol	337	Serie acíclica	72
Pirocatequina	320	", cíclica	72
Pirogalol	321	,, heterocíclica . 73,	336
Poder rotatorio	82	,, heteróloga	71
Polimería	89	,, homóloga	69
Polimerización	89	" isóloga	72
" de aldehido	s 182	Síntesis orgánica	
,, de aldehido ,, del acetilen	0 117	,, naturales	358
Polioles	157	Sublimación	10
Polisacáridos	213	Tanino	221
Propanona	197	Tautomería	
Propanotriol	158	Tetraedro (teoría del)	79
Propenal	159	Tetralina	314
Proteidos	351_	Tioalcoholes	161
Proteínas	350	Tiofeno	337
Prótidos	347	Tirosina	349
Quinina	3	Tolueno	311
Quinolina	2.3	Topping	136
Quinonas		Trifenoles	321
Quinonas	323	Trimetilamina	280
Racémicos	83	Trinitrofenol	326
Radicales	49	İİ	282
Reacción del biuret	354	Urea	285
" del iodoformo .	198	Urico (ácido)	190
" de Schiff	185	Urotropina	
" xantoproteica	353	Vidrio orgánico	191
Reactivo de alcaloides .	340	Vino (industria del)	172
de Fehling		" grado alcohólico	174
de Legal	. 199	Xilenos , , , ,	312

DE MAESTROS

ESTE LIBRO SE TERMINO DE IMPRIMIR EL DIA 18 DE MARZO DE MIL NOVECIENTOS CUARENTA, EN LA IMPRENTA LOPEZ CALLE PERU 666, BUENOS AIRES

