

PRÁCTICAS
DE
QUÍMICA ORGÁNICA

L. ORTHNER - L. REICHEL

EDITORIAL LABOR, S. A.
BARCELONA - MADRID

PRÁCTICAS
DE
QUÍMICA ORGÁNICA

Sala

PRÁCTICAS DE QUÍMICA ORGÁNICA

POR EL

Dr. Phil. LUDWIG ORTHNER

DE LA UNIVERSIDAD DE BONN

Y EL

Dr. Ing. LUDWIG REICHEL

DE LA ESCUELA SUPERIOR TÉCNICA DE KARLSRUHE

*Partido 17
11/4-7-36*

TRADUCCIÓN DE LA SEGUNDA EDICIÓN ALEMANA

POR

CÉSAR PI-SUÑER BAYO

PRÓLOGO DEL

Dr. OBDULIO FERNÁNDEZ

CON 61 FIGURAS



EDITORIAL LABOR, S. A.

BARCELONA - MADRID - BUENOS AIRES

1954

BIBLIOTECA NACIONAL del DOCENTE
Y del ESTUDIANTE ARGENTINOS

1534225

BIBLIOTECA NACIONAL
DE MAESTROS

ADIVADRO OINGLO

ES PROPIEDAD

LA SION S. A.

PRÓLOGO

La inclusión de la Química teórica en los planes de estudio de las Escuelas Superiores, lograda por fin después de la guerra, exige de los estudiantes una formación similar en las tres ramas principales de la Química : orgánica, inorgánica y teórica. Para la mayor parte de los estudiantes alemanes el tiempo dedicado a las prácticas de Química orgánica lo fué, además, tradicionalmente hasta hoy, de preparación para el trabajo científico ulterior, generalmente orgánico también ; ahora debe limitarse sólo a proporcionar a todos, sea cualquiera el camino que emprendan después, los fundamentos generales de la teoría y de la práctica, mostrándoles en la experiencia su estrecha relación. La creación de un fondo de conocimientos metódicos especiales debe venir más tarde. Estamos convencidos que los tiempos exigen que se concentre e intensifique la enseñanza práctica de la Química orgánica, y a ello trata de responder el presente libro. El nuevo giro de la enseñanza exige ciertamente que se reduzca el tiempo que la costumbre hizo considerar como absolutamente imprescindible, único modo de hacer espacio para las nuevas exigencias sin prolongar el plazo total de los estudios.

La explicación teórica de los hechos que se manifiestan en las preparaciones y la familiarización con el modo de enfocar los problemas de la Química orgánica se han atendido en este libro siguiendo el método ya establecido de intercalar, entre las recetas de preparados, capítulos teóricos ; al lado de consideraciones generales sistemáticas se exponen también los fundamentos físico-químicos de los métodos de trabajo más frecuentes. Partiendo de la idea de que el estudio de esta parte teórica debe poder hacerse sin pérdidas de tiempo innecesarias, hemos hecho la redacción expresando con todo detalle los hechos importantes, único modo de evitar incomprendiones. Como por otra parte renunciamos deliberadamente a ser completos, evitamos el estudio de cuestiones demasiado especializadas, que más bien entorpecerían

nuestra labor. *Multum, non multa*. Con todo, damos mayor número de preparados de lo que se acostumbra en estas obras, para ofrecer más amplia posibilidad de elección a quien dirija los trabajos.

El giro de los nuevos tiempos en nuestra Ciencia está representado por una sección de productos naturales y de combinaciones biológicamente importantes, evitando ejemplos de particular dificultad; juntamente damos resúmenes sobre el estado de la investigación en estas materias, de tanto interés para cualquiera que cultive las Ciencias Naturales. Señalando, además, al estudiante la ignificación biológica de estas zonas de la Ciencia, tal vez se sienta movido a tentar el camino, que difícilmente encontraría por sí solo. Asimismo, le proporcionamos un conocimiento básico de las reacciones catalíticas que hasta hoy día, a pesar de su importancia práctica y teórica, se hallaban casi completamente olvidadas en la enseñanza superior.

Finalmente, creemos que las modificaciones introducidas en la parte analítica representan otro progreso. En lugar de los métodos clásicos de Liebig para el análisis elemental, aun tan generalmente empleados, describimos unos semimicrométodos sencillos, basados en las publicaciones de H. ter Meulen y J. Heslinga, de Delft, y adaptados al uso de los estudiantes, habiéndose acreditado su empleo en el Instituto de Karlsruhe durante dos años y medio. Las grandes ventajas de ahorro de tiempo y de material, los hacen muy aconsejables.

Resumiendo, creemos que nuestro libro responde bien, en sus líneas fundamentales, a las exigencias de los tiempos. Quizá no tan sólo pueda ser útil a los químicos, sino también a los naturalistas y médicos que se preocupan y trabajan en tales asuntos.

Queremos mencionar en este lugar todo nuestro reconocimiento por sus interesantes informaciones a los profesores M. Bergmann (Dresden), H. J. Emeléus D. S. Ph. D. (Londres), R. M. Hixon-Ames (Iowa), St. Goldschmidt (Karlsruhe), H. ter Meulen (Delft), H. Scheibler (Berlín) y A. Windaus (Göttingen), así como a los ingenieros señorita G. Freyss, y señores E. Gerisch y K. Martin, por su ayuda en la elaboración de los métodos y en la lectura de las pruebas.

Ludwig Orthner
Ludwig Reichel

Prólogo a la edición española

Misión sencilla es la del prologuista de la traducción del libro PRÁCTICAS DE QUÍMICA ORGÁNICA de los Dres. Orthner y Reichel; sería suficiente con remitir al lector al mesurado prólogo de los autores en el que exponen con sobriedad y con exactitud inimitables sus deseos en lo que a la redacción y al interés del libro se relaciona. Por mi parte nada tendría que añadir, sino garantizar que cuanto en esas dos páginas se expresa es reflejo fiel del contenido de la obra y aplaudir sin reserva el modo de orientarla, para que sea superior en método y en finalidad a los demás libros de esta índole publicados hasta el día.

Mi actuación de padrino en lo concerniente a la traducción me obliga a llevar al papel algunas impresiones para que el público español y el hispano-americano que puedan obtener beneficio positivo de este libro vean que acepté con placer el encargo de prologarlo, porque presentí las ventajas que para nuestros estudiantes ofrece una obra de la importancia y de la seriedad de la de los Dres. Orthner y Reichel.

Las modificaciones profundas que las ciencias han sufrido durante los últimos años alcanzan también a la enseñanza, porque se siente la necesidad de dar mayor suma de conocimientos en plazos relativamente breves, dada la perentoriedad de las circunstancias que el mundo y en particular los aspirantes al ejercicio de las profesiones se van colocando. La Química-Física invade cada año más extensión del campo de la Química orgánica, y no se ve posibilidad actualmente de prescindir de este género de estudios que hasta en el orden industrial tienen ya relieve considerable; de otra parte no se quiere prolongar las carreras y, por tanto, es indispensable forzar la actuación del estudiante, obligándole a que en igualdad de tiempo que hace veinte años, adquiera una cantidad de conocimientos teóricos y prácticos mucho mayor. Lo grave, ahora, es la forma de cohonestar la técnica con la intensidad del trabajo teórico; éste es el problema que los Dres. Orthner y Reichel han pretendido resolver, y lo han logrado con éxito indiscutible en su libro de prácticas.

No me atrevería a afirmar que este libro sea sólo un manual práctico, o un guía de laboratorio con ejemplos numerosos e instructivos hábilmente seleccionados por los autores, duchos en la dirección de alumnos de Química orgánica; es, además de esto, un libro de carác-

ter teórico en el que con gran sagacidad se han ligado la teoría y la práctica para que ésta no sea un proceder empírico lamentable. Gran parte de los ejemplos de laboratorio van seguidos de la explicación generalizada al grupo de sustancias a que pertenecen y de la parte analítica que a él concierne; en no pocos se discuten los diferentes procedimientos de preparación, aun desde el punto de vista económico, y se hacen consideraciones muy pertinentes del aspecto químico-físico de las reacciones. Con tanto rigor han seguido los autores la norma que se trazaron para redactar su obra, que alguna vez exponen dos procedimientos distintos para obtener un cuerpo, por ejemplo, el aldehído acético a partir de la oxidación del alcohol etílico con la mezcla crómica y la hidratación del acetileno utilizando como catalizador el sulfato mercúrico, haciendo destacar con gran maestría el valor de esta síntesis industrial, que permite, como prueban gráficamente, obtener con primeras materias tan baratas como la cal y el carbón, la carbida cálcica y una serie de sustancias que termina en el caucho.

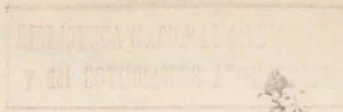
El aspecto aludido de carácter marcadamente técnico y el químico-físico que en alguna ocasión puede parecer excesivo, dan al libro de los Dres. Orthner y Reichel una novedad insuperable que hace grata su lectura y que responde al momento científico actual.

No diré que ambicionaba un libro de tal naturaleza para que nadie estime como lisonja la frase, pero sí proclamo que era un ideal perseguido por muchos y que no tuvieron ocasión de realizar porque el aspecto pedagógico de este género de obras no es tan fácil acometerlo como puede parecer al primer intento. Para que nada falte en él, existe un capítulo relativo a las preparaciones obtenidas por catálisis, que en la actualidad es un método sintético interesantísimo.

En muchos libros de prácticas se cuida de una parte tan necesaria en el laboratorio como el análisis: los métodos clásicos no han perdido ni es de esperar que pierdan su valor, pero son molestos y caros y necesitan tiempo y espacio; los resultados de los micrométodos dejan siempre en el ánimo la duda y no han encajado totalmente en el análisis orgánico comprobatorio de la síntesis; quizá por estas y otras razones los Sres. Orthner y Reichel hayan juzgado preferible describir los que pueden llamarse semimicrométodos de Meulen y Heslinga, fáciles de practicar y baratos de combustible, y que por la cantidad de substancia empleada presuponen garantía de exactitud.

Para la edición española han tenido los autores la bondad de hacer algunas modificaciones respecto de la alemana, acentuando así su interés. La producción perfecta realizada por el Dr. C. Pi-Suñer y Bayo y la presentación esmerada y agradable a la vista completan el valor del libro que me honro en presentar al público interesado en los estudios de Química orgánica.

Obdulio Fernández



ÍNDICE DE MATERIAS

PARTE PRIMERA PREPARADOS

	Págs.
Calefacción y refrigeración	1
Compuestos halogenados alifáticos	4
Bromuro de etilo	4
Separación y agitación en embudo de decantación	5
Deseccación de las disoluciones	8
Destilación	9
Ioduro de metilo	10
α , γ -Glicerín-diclorhidrina	10
Destilación al vacío	11
Toma de gases comprimidos	13
Ácido monocloroacético	14
Filtración, escurrido a la trompa y lavado	15
Agitación. Mecanismos de agitación	16
Glicocola	17
Clorhidrato del éster de la glicocola	17
Bromuro de etileno	18
Obtención de etilenos	20
Glicol	21
Tetrabromuro de acetileno	21
Obtención de acetilenos	22
Compuestos halogenados aromáticos	28
Bromobenceno	28
Dibromobenceno	28
Recristalizar	29
Deseccación de cuerpos sólidos	32
Punto de fusión	34
Clorobenceno	36
α -Bromonaftalina	37
Destilación en corriente de vapor de agua	38
Cloruro de bencilo	40
Destilación fraccionada	40

	Págs.
Compuestos nitrados alifáticos	46
Nitrometano	46
Compuestos nitrados aromáticos	48
Nitrobenzeno	48
m-Dinitrobenzeno	49
α -Nitronaftaleno	49
Ácido m-nitrobenzoico	50
Orto y paranitrofenol	50
Trinitrofenol (ácido pícrico)	51
A. 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno	52
B. Dinitrofenol	53
C. Trinitrofenol (ácido pícrico)	53
Reducción de los compuestos nitrados a aminas	56
Anilina	56
α -Naftilamina	57
Acetanilida	57
p-Nitroacetanilida	58
p-Nitroanilina	58
m-Nitroanilina	59
Ácidos sulfónicos	63
Ácido bencenosulfónico	63
Salificación	64
Fenol	64
Ácido β -naftalinsulfónico	65
β -Naftol	66
Ácido sulfanflico	66
Ésteres	70
Etiléster acético	70
Metiléster benzoico	71
Dietiléster oxálico	71
Nitrato de etilo	72
Derivados de los ácidos	76
Cloruro de acetilo	76
Anhídrido acético	77
Cloruro de benzoilo	77
Cloruro bencenosulfónico	78
Cloruro β -naftalinsulfónico	78
Acetamida	79
Metilamina	80
Acetonitrilo	80
Urea	81
Aldehidos y cetonas	87
Formaldehido	87
Hexametilenotetramina	88
Metilamina	89
Acetaldehido	89

Acetaldehído, a partir del acetileno.....	91
Pentaeritrita	98
Ácido cinámico	99
Ácido hidrocinámico	99
Hidrogenación catalítica	101
Óxido de mesitilo y forona.....	102
Dibenzalacetona.....	103
Reacción de Cannizzaro: Alcohol bencílico y ácido benzoico, a partir del benzaldehído	103
Aldehído benzoico.....	104
Benzoina, a partir del aldehído benzoico	104
Ácido amigdalico.....	105
Ácido d-amigdalico	105
Actividad óptica	106
Separación de racematos.....	108
Clorhidrato del éster de la glicocola	109
Quinonas	113
Hidroquinona	113
Quinona.....	114
Sublimación	115
Toluquinona	115
Antraquinona	116
Fenantrenoquinona	116
Azul de metileno	117
Mecanismo y grado de las reacciones.....	122
Condensación de los ésteres	124
Éster acetilacético.....	124
Éster oxalacético.....	125
Oxalacetona	126
Benzoilacetona	126
Éster malónico	127
Éster etilmalónico	128
Ácido etilmalónico	128
Ácido butírico	129
Éster bencilmalónico	129
Ácido bencilmalónico	129
Ácido fenilpropiónico	129
Éster metilenobismalónico y ácido glutárico.....	129
Ácido glutárico.....	130
Equilibrio ceto-enólico	131
Mecanismo de la síntesis del éster acetilacético.....	133
Síntesis del éster acetilacético y del éster malónico	134
Reducción de los compuestos nitrados	137
Fenilhidroxilamina	137
Nitrosobenceno	137
α -Naftilhidroxilamina	138
Azoxibenceno	138

	Págs.
Hidrazobenceno, a partir del nitrobenzeno.....	139
Azobenceno, a partir del hidrazobenceno	139
Bencidina	140
Compuestos diazoicos alifáticos	143
Éster diazoacético	143
Compuestos diazoicos aromáticos	146
Diazotación de la anilina	146
Fenol	146
Diazotación de la p-toluidina. p-Cresol	147
Cloruro de diazonio sólido	147
Ácido diazobencenosulfónico	147
p-Nitrofenilantidiazotato	148
p-Tolunitrilo	148
Ácido p-tolúlico	149
p-Clorotolueno	150
m-Nitroclorobenceno	150
p-Nitrobenzotrilo	151
Isomería de los compuestos diazoicos.....	153
Descomposición de los cuerpos diazoicos	155
Fenilhidracina	156
Glucosazona, a partir de la sacarosa	157
Fenilmetilpirazolona	157
Etilanilina	157
Diazoaminobenceno.....	158
Aminoazobenceno	158
Anaranjado de β -naftol	158
Rojo de p-nitroanilina	159
Aminonaftol, a partir del anaranjado de naftol	159
Rojo de metilo	159
Anaranjado de metilo (heliantina)	160
Reacciones de copulación.....	164
Colorantes azoicos.....	165
Reacción de Grignard	167
Bencidrol	167
Trifenilcarbinol	168
Fenildibencilcarbinol.....	168
Ácido fenilacético	169
Ácido α -naftoico	169
Reacción de Friedel-Crafts	172
Acetofenona.....	173
Benzofenona	173
Difenilmetano.....	174
Trifenilmetano	174
Trifenilclorometano	175
Colorantes del trifenilmetano	178
Verde malaquita	178
Cristal-violeta.....	180

Fenoltaleína	181
Fluoresceína	182
Eosina	182
Compuestos heterocíclicos	187
Quinoleína	187
β -Naftoquinoleína	188
Quinaldina	188
Toluquinaldina	189
Índigo	189
Ftalimida	189
Ácido antranílico	190
Ácido fenilglicino-carbónico	190
Índigo	190
Compuestos heterocíclicos	191
Substancias naturales	194
Sulfato de quinina, a partir de la corteza de quina	194
Cafeína, a partir del té	196
Hemina, a partir de la sangre de ternera	198
Hidratos de carbono	199
Ácido glucónico	206
Diacetonglucosa	206
Levoglucosano	207
d-Glucosa, a partir de la sacarosa	208
Octoacetilcelobiosa	208
Ácido levulínico	209
Furfurol	209
Maltosa, a partir del almidón	210
Bioquímica de los hidratos de carbono	211
Reducción fitoquímica: Alcohol tricloroetilico, a partir del cloral	214
Ácido láctico, a partir de la leche	214
Ácido butírico, a partir del almidón	216
Proteínas y aminoácidos	217
Bioquímica de las proteínas y de los aminoácidos	220
Reacciones de las proteínas	221
Caseína y lactosa, a partir de la leche	221
L-Cistina, a partir de la queratina	222
Glicocola y d-arginina, a partir de la gelatina	223
Ácido glutámico, a partir del gluten	224
Urea, a partir de la orina	225
Creatina	226
Grasas y lípidos	227
Ácidos grasos y glicerina, a partir de las grasas	228
Colesterolina y lecitina, a partir de la yema de huevo	231
Ácido cólico, a partir de la bilis	233

	Págs.
Preparados catalíticos	233
Determinación de la temperatura	236
Introducción de los reactivos y extracción de los productos de la reacción	238
Control de la reacción	239
Elección de las condiciones de reacción	240
Acetona, por descomposición catalítica del ácido acético glacial.....	241
Ejemplos de preparados catalíticos	244
Esterificación en la fase gaseosa	244
Cetenas, por desprendimiento de metano de la acetona.....	244
Etileno, por desprendimiento de agua del alcohol	244
Acetaldehído, por deshidrogenación del alcohol.....	245
Hidrogenación del nitrobeneno	245
Preparados a base de la bibliografía e indicaciones para buscarla.....	245

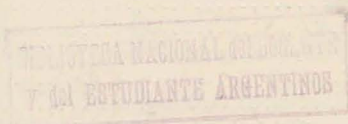
PARTE SEGUNDA

ANÁLISIS

Reconocimiento del carbono y del hidrógeno	248
Reconocimiento del nitrógeno, según Lassaigne	248
Reconocimiento de los halógenos	248
Reconocimiento del azufre	249

Análisis orgánico elemental

Determinación del nitrógeno	251
Determinación cuantitativa del carbono y del hidrógeno	255
Determinación de los halógenos.....	261
Determinación cuantitativa del azufre	263
Índice alfabético	265



Reglas generales para evitar accidentes

En todos aquellos trabajos que puedan representar un peligro para los ojos (fusión de álcalis, destrucción de sodio, destilación al vacío, etc.), se llevarán anteojos protectores resistentes.

En caso de quemadura, trátese en seguida la herida con linimento óleo-cálcareo (emulsión de agua de cal y aceite de linaza), o con una solución alcohólica de ácido pícrico. ¡Vendar la quemadura! Jamás deben lavarse con agua las quemaduras frescas. (Para apagar los incendios en el laboratorio, úsese matafuegos o extintores con carga de tetracloruro de carbono o ácido carbónico.)

Las heridas producidas por corrosión con álcalis se lavarán, primeramente, con agua, y luego con ácido acético diluído. Las producidas por los ácidos se tratarán con sosa diluída. Las de bromo, con benceno o gasolina.

Evítese respirar vapores de sulfato dimetilico, bromo, cloro, óxido de carbono, gases nitrosos, fosgeno y ácido cianhídrico. Si se opera con mercurio, reúnanse cuidadosamente las gotas vertidas (A. Stock).

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CHICAGO
545 EAST DICKENS STREET
CHICAGO, ILL. 60607
TEL: 773-936-3100
WWW.CHICAGO.EDU



PARTE PRIMERA

Preparados

Calefacción y refrigeración

Siempre que en un sistema químico se encuentren un cierto número de sustancias, *A* y *B* por ejemplo, aptas para la reacción, ésta se producirá tan sólo cuando choquen entre sí una molécula de cada una de ellas. El número de choques depende de la concentración de las sustancias y es proporcional al producto de sus concentraciones moleculares ($c_A \cdot c_B$). Pero no todos estos choques producen una reacción, sino tan sólo una parte proporcional al número de las llamadas moléculas activas, que es la que determina la velocidad de reacción.

Si suponemos v = velocidad de reacción,

c_A = concentración de la sustancia *A*,

c_B = concentración de la sustancia *B*, y

k = una cantidad proporcional al número de moléculas activas, tendremos

$v = c_A \cdot c_B \cdot k$ [k es la llamada constante de velocidad ⁽¹⁾], conforme a la ley de las masas.

Las reacciones iónicas inorgánicas, que a la temperatura ordinaria se verifican instantáneamente, y, por lo tanto, con una velocidad prácticamente infinita, nos inducen a considerar todas sus partículas reaccionantes en estado activo. Pero las condiciones de las reacciones orgánicas son otras, y se desarrollan, generalmente, muy lenta y perezosamente a la temperatura ambiente; su velocidad de reacción sólo es prácticamente aprovechable en determinadas condiciones favorables.

Por esto se favorecen el número de choques moleculares trabajando a concentraciones relativamente elevadas, y se aporta calor a

(1) Es frecuente llamar a k velocidad de reacción, por ser el factor invariable y, por lo tanto, característico de v . — *N. del T.*

la reacción para activar las moléculas y aumentar el número de choques eficientes.

La experiencia ha enseñado que, en general, una elevación de la temperatura de 10° duplica la velocidad de reacción. El coeficiente de temperatura de esta velocidad es, por lo tanto, aproximadamente 2 por 10° .

Si dejamos actuar entre sí las sustancias *A* y *B* por una parte a la temperatura del laboratorio (20°) y a concentraciones molares, y por otra, en baño maría (100°) y a una concentración molar quintuplicada, la velocidad de reacción es, en este caso, $5 \times 5 = 25$ veces mayor por lo que respecta a las concentraciones. Por la elevación de la temperatura en $100 - 20 = 80^\circ$, se verá multiplicada $2^8 = 256$ veces o sea que, en conjunto, la velocidad se aumentará en 6400 veces.

Calefacción. El procedimiento corriente en los laboratorios para la aplicación de la energía calorífica, la calefacción directa (mecheros

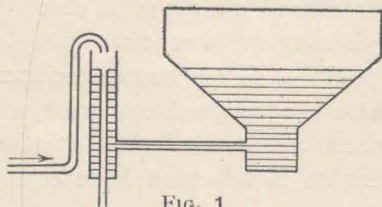


Fig. 1

de Bunsen), produce, frecuentemente, sobrecalefacciones en las paredes de las vasijas. Como sea que el éxito de muchas operaciones orgánicas depende de la regularidad en la calefacción, empléanse para lograrla baños caloríficos diversos.

Para temperaturas inferiores a los 100° se usa el baño maría o de agua, renovando automáticamente la que se evapora (fig. 1). Si se trabaja con líquidos inflamables, se emplearán los baños luminosos eléctricos (lámparas de filamento de carbón) para alcanzar temperaturas hasta los 50° , y el de vapor hasta los 100° . Si se desean obtener temperaturas superiores, recomiéndanse los baños de soluciones salinas (solución saturada de sal común: 105° ; solución saturada de salitre: 120° ; solución saturada de carbonato potásico: 135°) introduciendo en ellas el matraz donde se efectúa la reacción. Para temperaturas hasta 250° se emplearán baños de aceites minerales de elevado punto de inflamación. Para temperaturas aún más elevadas son muy adecuados y de empleo muy cómodo los baños metálicos (una parte de estaño y otra de plomo: 200° ; plomo: 300°). En tal caso se deben retirar las vasijas del baño antes de solidificarse la aleación, para evitar su rotura por efecto de la contracción de la masa metálica fundida. Con el mismo objeto se emplean también, frecuentemente, los baños de aire (embudo de Babo) y de arena.

Refrigeración. Si el calor producido en una reacción exotérmica no irradia suficientemente al exterior, la velocidad de aquella puede

aumentar de un modo tan rápido que haya peligro de explosión. Esto se evita mediante una refrigeración adecuada, necesaria también en la obtención de compuestos que se descomponen fácilmente. El método más sencillo es el agua corriente ($7-16^{\circ}$), pero son más eficaces el hielo o una mezcla de agua y nieve. Para lograr temperaturas más bajas se acude, en los laboratorios, al empleo de mezclas frigoríficas que se preparan en vasijas de madera irrompibles y bien aisladas. Con mucha frecuencia se usa una mezcla de tres partes de hielo machacado y una de sal común (-20°). Con nieve carbónica y acetona o éter, en vasijas Dewar, obtiéndose temperaturas hasta

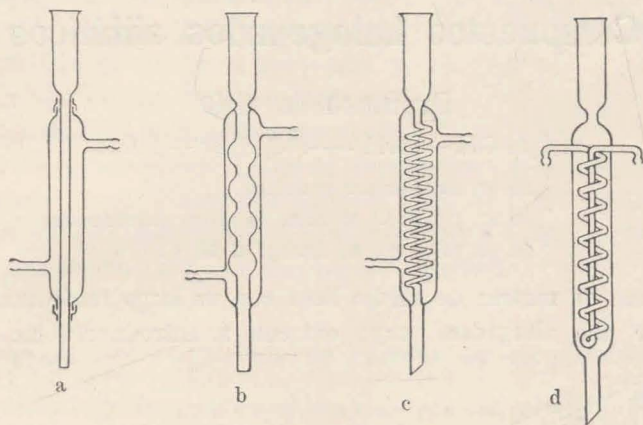


FIG. 2

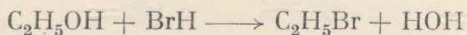
de -80° . Una forma de enfriamiento extraordinariamente activa y que se empleará siempre que sea posible, es la refrigeración interior de la mezcla reaccionante por introducción de pedacitos de hielo.

Si se trata de enfriar vapores (mezcla reaccionante en ebullición, destilaciones, etc.) se usan los refrigerantes de agua, que condensan aquéllos (absorción del calor de evaporación), ya para llevar el líquido obtenido a otros recipientes (refrigerante de la fig. 3), ya para dejarlo caer sobre la misma vasija en que se había formado [refrigerante de reflujo (fig. 19)]. La eficacia de un refrigerante depende de la magnitud de su superficie de contacto, de la diferencia de temperatura entre él y los vapores del líquido en ebullición y de la conductibilidad específica, para el calor, del material con que se ha construido. Esta última condición habla en favor de los refrigerantes de metal, sea cual fuere su naturaleza, que son los únicos que se usan industrialmente.

En los laboratorios se emplean los de vidrio, a pesar de su mala conductibilidad calorífica, por su limpieza y su posible aplicación general. La forma más sencilla es la llamada de refrigerante de Liebig (fig. 2 a). Más activos, por aumentar la superficie de contacto, son los de bolas (b) y el de serpiente (c). El último no puede usarse como refrigerante de reflujo. El mejor, por su gran superficie refrigerante, es el de Dimroth (d). Si se trata de condensar líquidos de elevado punto de ebullición es suficiente la refrigeración producida por el aire (tubo interior del refrigerante sin manto: refrigerante de aire).

Compuestos halogenados alifáticos

Bromuro de etilo



50 gr. de bromuro potásico,

50 gr. (27 c. c.) de ácido sulfúrico concentrado,

30 gr. (37 c. c.) de alcohol al 96 %.

Únase un matraz de medio litro con un largo refrigerante provisto de una alargadera, cuyo extremo se introduce 1 cm. en un

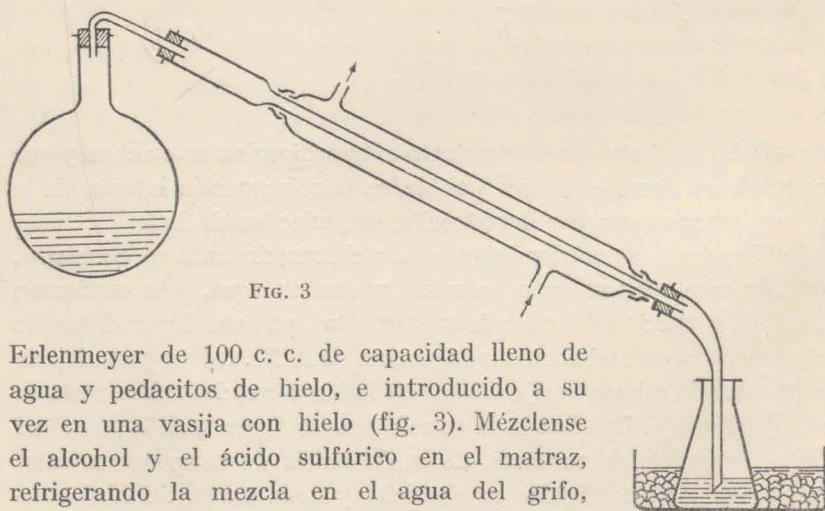


FIG. 3

Erlenmeyer de 100 c. c. de capacidad lleno de agua y pedacitos de hielo, e introducido a su vez en una vasija con hielo (fig. 3). Mézclense el alcohol y el ácido sulfúrico en el matraz, refrigerando la mezcla en el agua del grifo, hasta la temperatura ambiente. Añádase entonces el bromuro potásico pulverizado y caliéntese poco a poco y en baño de arena hasta la ebullición. El bromuro de etilo obtenido destila a gruesas gotas en el Erlenmeyer, formando en su fondo una

capa incolora. Si en el matraz de reacción se formase mucha espuma, se evitará que llegue al tubo de destilación retirándolo un momento del baño de arena. La operación se prolonga hasta que ya no destila más bromuro de etilo.

Para purificarlo se separa la capa inferior en un embudo de decantación y se agita con su mismo volumen, aproximadamente, de disolución diluida de carbonato sódico (atención: producción de CO_2). Agítese de nuevo con agua y deséqueuse con cloruro cálcico (página 8). El bromuro de etilo desecado se filtra en un matraz inclinado de destilación fraccionada (fig. 7 a), y se destila en baño maría moderadamente calentado, a una velocidad de dos o tres gotas por segundo, recogiéndolo en un Erlenmeyer rodeado de hielo (fig. 4); se guarda aparte la fracción que pasa entre 35° y 43° . El bromuro de etilo obtenido contiene algo de éter; rendimiento: 35-40 gr. Líquido muy movable y volátil (hierve a $38,8^\circ$), por lo que debe guardarse en un frasco con tapón esmerilado.

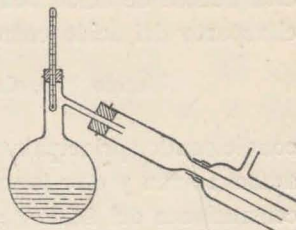


FIG. 4

Separación y agitación en embudo de decantación

El embudo de decantación se usa para separar entre sí dos líquidos no miscibles (fig. 5), bastando, para pequeñas cantidades, con un embudo de llave, de tubo corto y pico oblicuo. Antes de usarlo se untarán con grasa los tapones y las llaves de vidrio, y se llenará siempre mediante un embudo corriente. La capa inferior se separa abriendo la llave y dejándola escurrir totalmente. La superior debe verterse siempre por el tubo, después de escurrida la inferior.

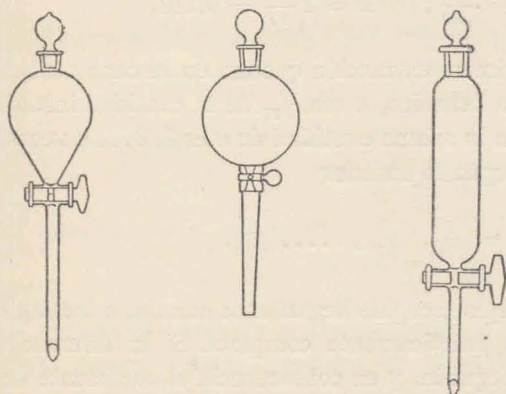
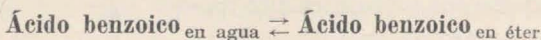


FIG. 5

Úsase con frecuencia el embudo de decantación para lavar líquidos, no debiendo ser miscible el líquido que se lava con el que sirve

para lavarlo. Así, por ejemplo, puede privarse de ácido clorhídrico una disolución etérea clorhídrica, por repetida agitación con agua o, de una sola vez, con disolución de carbonato sódico. También sirven para extraer una substancia soluble en los disolventes orgánicos de su disolución o suspensión acuosa, que se trata por éter, benceno, cloroformo, etc.

Vamos a aclararlo con un ejemplo. Al agitar con éter una disolución acuosa de ácido benzoico, prodúcese un estado de equilibrio en el reparto del ácido entre ambos líquidos



condicionado, principalmente, por la relación de sus solubilidades en ambos : agua y éter (aproximadamente 1 : 80). Por lo tanto, las concentraciones del ácido benzoico en la capa acuosa y la etérea se encontrarán en la relación 1 : 80 independientemente de la cantidad de ácido contenida en la solución inicial (ley del reparto de Berthelot). O sea, que :

$$\frac{c_{\text{ácido benzoico en agua}}}{c_{\text{ácido benzoico en éter}}} = \frac{1}{80} = k \quad (k = \text{coeficiente de reparto}).$$

Apliquemos esta ley a un caso concreto. Si se disuelven 2 gr. de ácido benzoico en 1000 c. c. de agua, y se agita luego con 200 c. c. de éter, quedarán x gr. en la disolución acuosa. Sustituyendo en la igualdad anterior, tendremos :

$$\frac{x}{1000} = \frac{2-x}{200} \cdot \frac{1}{80}; \quad x = 2 \frac{1}{17} = 0,118.$$

Así, pues, después de la primera extracción quedan en la capa acuosa primitiva 0,118 gr. de ácido benzoico, o sea $\frac{1}{17}$ de la cantidad inicial. Si se repite la operación con la misma cantidad de éter 2, 3... n veces, quedarán, por lo tanto, y según lo anterior

$$\frac{1}{17} \cdot \frac{1}{17} = \frac{1}{17^2}, \quad \frac{1}{17^3}, \quad \dots, \quad \frac{1}{17^n}.$$

Como se ve, en el ejemplo escogido llegaríamos con dos o tres agitaciones a una extracción prácticamente completa. Si la diferencia entre las solubilidades es pequeña, y en consecuencia el coeficiente de reparto poco favorable, la agitación debe repetirse con frecuencia, y no se llega, en el mayor número de casos, a una extracción suficiente. La extracción total es, teóricamente, imposible.

Si en el ejemplo anterior se varía la cantidad de éter, se ve fácilmente que usando 100 c. c., queda en el agua $\frac{1}{9}$ de la cantidad inicial; con 500 c. c., $\frac{1}{39}$, etc. La Tabla siguiente muestra las proporciones en sucesivas extracciones :

Cantidad de éter usada en cada extracción	Substancia no extraída en la			
	1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a agitación
100 c. c.	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{81}$	$\frac{1}{729}$	$\frac{1}{7461}$
200 c. c.	$\frac{1}{17}$	$\frac{1}{289}$	—	—
500 c. c.	$\frac{1}{39}$	—	—	—

A primera vista se ve que el tratamiento sucesivo y frecuente con pequeñas cantidades es mucho más razonable que la extracción única con una gran cantidad. Saturando la fase acuosa con sal común, antes de agitar, se disminuye la solubilidad en el agua de la substancia a extraer, y se mejora, por lo tanto, el coeficiente de reparto.

Fórmula general

Si representamos por

v_1 el volumen de la disolución acuosa,

v_2 el del disolvente que se añade,

a la cantidad de la substancia disuelta en el agua,

k el coeficiente de reparto y

x_1 la cantidad que subsiste disuelta en el agua, tendremos :

$$\frac{x_1}{v_1} = k \cdot \frac{a - x_1}{v_2} \quad \text{ó} \quad x_1 = a \cdot \frac{k v_1}{v_2 + v_1 k};$$

si agitamos de nuevo y queda ahora una cantidad x_2 disuelta, será :

$$\frac{x_2}{v_1} = k \cdot \frac{x_1 - x_2}{v_2},$$

y sustituyendo x_1 por su valor

$$x_2 = a \left(\frac{k v_1}{v_2 + v_1 k} \right)^2,$$

y agitando n veces, tendremos :

$$x_n = a \left(\frac{k v_1}{v_2 + v_1 k} \right)^n.$$

Conviene atender a las siguientes normas generales de trabajo : Una buena agitación, aunque no excesiva, favorece la división fina y el íntimo contacto de los líquidos. Si una de las capas está impurificada por una suspensión, o la diferencia de las densidades es pequeña, prodúcense frecuentemente emulsiones difíciles de deshacer. Para des-

truir las se recomienda añadir unas gotas de éter o de alcohol (variación de la tensión superficial), disolución de sal común (aumento de la diferencia de las densidades), o en otro caso se acude a la filtración. Si al agitar se produce una presión interior elevada (lavado de una disolución ácida con carbonato sódico), debe abrirse con frecuencia la llave del embudo para igualar la presión interior y la atmosférica. Para ello se mantiene puesto el tapón y se inclina hacia arriba el tubo de salida.

Cuando sea grande el número de extracciones necesarias se usa el aparato de extracción para líquidos, cuyo principio se ve claramente en la figura 6.

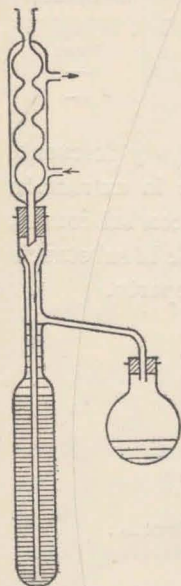


FIG. 6

Desecación de las disoluciones

Los líquidos resultantes de extraer las disoluciones acuosas y los que hayan tenido que lavarse con agua, están siempre húmedos y deben desecarse antes de continuar el trabajo. Si tuviesen en suspensión gotas de agua, basta pasarlos por un filtro humedecido con el disolvente, que no deja pasar aquéllas. Si se trata de separar el agua en disolución, se usarán sustancias desecadoras que no reaccionen con la disuelta ni con el disolvente. Los agentes de desecación o reaccionan químicamente y por completo con el agua (Na , P_2O_5); o dan lugar a la formación de hidratos (CaCl_2 , SO_4Na_2); en este caso nunca puede obtenerse una desecación absoluta, por establecerse

un estado de equilibrio entre el hidrato formado, por un lado, y la sal anhidra y el agua, por el otro.

El desecante más generalmente usado es el cloruro cálcico granulado; su empleo, no obstante, debe evitarse en presencia de los alcoholes y de las aminas, con cuyas sustancias forma complejos. (En las disoluciones etéreas se separará primeramente el alcohol por repetidas lociones con agua.) Las disoluciones alcohólicas se desecan con carbonato potásico o con sulfato sódico calcinado, que actúa lentamente. Las bases se desecarán con carbonato o hidróxido potásicos u óxido bórico, y los ácidos y los compuestos muy delicados, siempre con sulfato sódico. El proceso de la desecación se favorece por repetidas agitaciones, y si procede, por débil calefacción. Es frecuente

utilizar un exceso de agente desecante; si éste es, por ejemplo, el cloruro cálcico, basta con que queden al final de la desecación algunos pedazos de cloruro seco, además de la disolución saturada del resto de la sal. El líquido, una vez desecado, se filtrará por papel de filtro de poro ancho, y como la velocidad de filtración es proporcional a la superficie filtrante, si hay bastante cantidad, se acudirá siempre al filtro de pliegues.

Destilación

La destilación sirve para separar los líquidos de las sustancias sólidas en ellos disueltas y de sus impurezas. Los matraces de destilación pueden tener la embocadura del tubo lateral a diversas alturas, em-

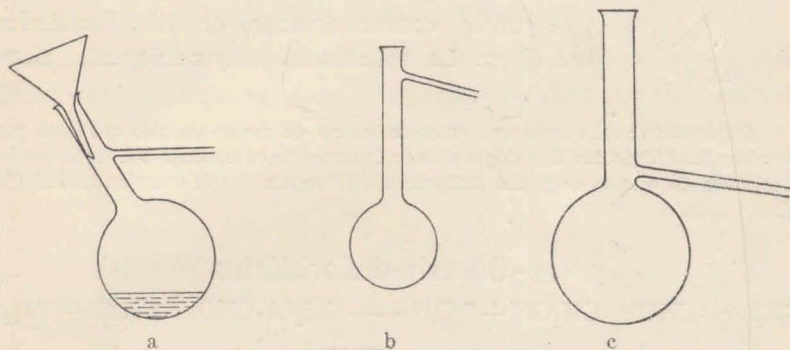


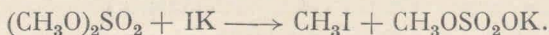
FIG. 7

pleándose, generalmente, los que la tienen a una altura media (fig. 7 a). Para líquidos de bajo o alto punto de ebullición se usan los matraces con el tubo lateral en la parte alta (fig. 7 b) o baja (fig. 7 c) del cuello respectivamente. Al matraz se une un refrigerante en posición descendente (véase pág. 5), y para apreciar la temperatura de la destilación se adapta a su cuello un termómetro (1), de manera que el depósito quede, aproximadamente, medio centímetro por debajo de la unión del tubo lateral. Respecto a la calefacción, véase en la pág. 2.

Todo líquido hierve a la temperatura en que su tensión de vapor es igual a la presión atmosférica. En la práctica son frecuentes los sobrecalentamientos a los que siguen sobrebulliciones repentinas; para evitarlos se añaden al líquido a destilar unos trocitos de plato poroso (superficies libres, donde aparece fácilmente la fase vapor).

(1) Los termómetros de varilla maciza, cuya escala se ha borrado por el uso, se embadurnarán con una pasta de vidrio soluble y hollín, se lavarán y se dejarán secar durante la noche.

Ioduro de metilo



50 gr. de ioduro potásico,
50 c. c. de agua,
40 gr. (30 c. c.) de sulfato de metilo.

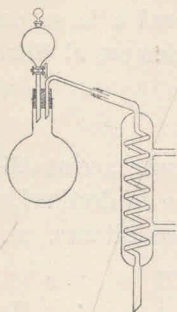


FIG. 8

Aparato de la figura 8. Caliéntese suavemente al baño maría la disolución acuosa de ioduro potásico, y déjese caer gota a gota y agitando débilmente el sulfato de metilo. Si no empezase la reacción, elévese la temperatura. El ioduro de metilo destila, y se purifica como el bromuro de etilo. Rendimiento: 40 gr. La substancia, muy refringente, hierve a 45°.

Experiencia: Mézclense una gotas de ioduro de metilo (lavado con agua para eliminar los hidrácidos de halógeno), o de bromuro de etilo, con 2 c. c. de disolución alcohólica de nitrato de plata. Caliéntese. (Diferencia con la reacción iónica) (página 1; 24.)

α , γ -Glicerín-diclorhidrina ⁽¹⁾



50 gr. de glicerina,
20 c. c. de ácido acético glacial.

Pónganse la glicerina y el ácido acético en un matraz de litro, pésele aproximadamente y caliéntense en baño de aceite a 100-110°. Satúrese entonces con ácido clorhídrico seco hasta un aumento de peso de 45 gr. (25 % más de la cantidad teórica), déjese enfriar, pásese a un vaso de precipitados, añádanse 25 c. c. de agua y luego carbonato potásico sólido, hasta reacción alcalina al tornasol. Se separa la capa acuosa en un embudo de separación y se destila al vacío la diclorhidrina impura. La porción que hierve hasta los 68°, a 14 mm., es agua y algo de diclorhidrina; ésta es el componente principal de la fracción que pasa a 68°-75° y a 14 mm. (De la primera fracción se obtiene alguna diclorhidrina más, separando el agua y destilando de nuevo al vacío.) El producto impuro (unos 40 gr.)

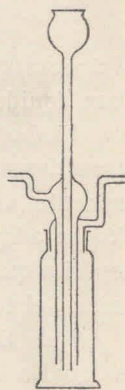


FIG. 8 a

⁽¹⁾ 1,3-Dicloro-2-propanol. — N. del T.

se purifica destilándolo al vacío otra vez; entre los 70° - 73° y a 14 mm. de presión se recogen unos 32-35 gr. Rendimiento: 85 % del teórico.

Preparación de ácido clorhídrico gaseoso. El mejor método para su obtención en el laboratorio consiste en dejar gotear, por un embudo terminado en punta capilar, ácido sulfúrico concentrado sobre ácido clorhídrico, también concentrado. El tubo del embudo debe llegar hasta el fondo del Erlenmeyer con tubuladura lateral, donde se pone el ácido clorhídrico. Para desecar el gas úsese un frasco lavador con ácido sulfúrico concentrado. (Frasco lavador de seguridad, fig. 8 a.)

Destilación al vacío

La destilación al vacío, disminuyendo la temperatura de ebullición de los líquidos, nos permite purificar los que hierven a elevada

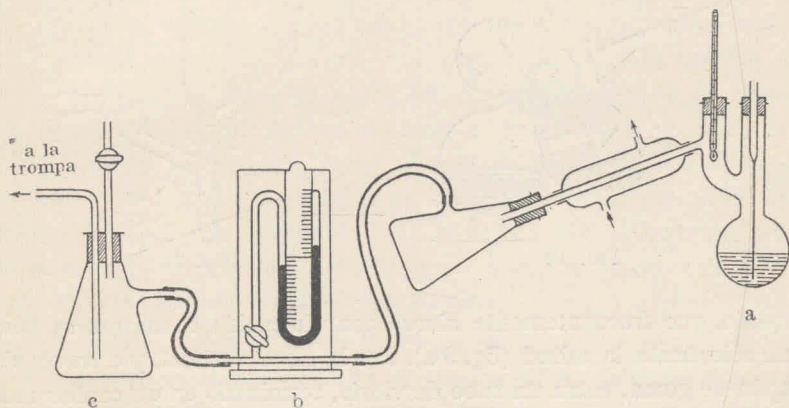


FIG. 9

temperatura y los que se descomponen a la de ebullición, a presión atmosférica. Buscando el químico, al obtener sus preparados, que resulten con la máxima pureza, trata de evitar toda nueva fuente de impurificación, y sustituye, en lo posible, lo que haya de brutal en los viejos métodos por condiciones más suaves. Así, la destilación al vacío, que antiguamente se verificaba raras veces, es hoy una operación corriente, y por otra parte, fácil de dominar con cierta práctica.

Esta manera de destilar tiene aún otra aplicación en la posible separación, a baja presión, de las llamadas mezclas de punto de ebullición constante.

Para el objeto que se persigue en los laboratorios, basta el vacío obtenido por medio de una trompa de agua de Bunsen, midiéndose la presión con un manómetro de mercurio truncado provisto de escala de espejo (evitación del paralaje) (fig. 9 b). Con una presión de 20 mm. obtiéndose generalmente una disminución de 100° - 120° en el punto de ebullición. Entre la trompa y el manómetro se colocará un frasco de seguridad (fig. 9 c), con llave para la entrada del aire, destinado a impedir la posible entrada del agua en el aparato a consecuencia de las variaciones de presión en la tubería.

Los matraces para la destilación fraccionada son de dos ramas, según la forma ideada por Claisen, que evita las salpicaduras del

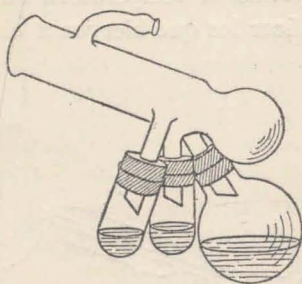


FIG. 10

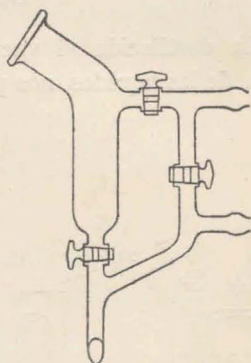


FIG. 11

líquido, que frecuentemente hierve con violencia; el matraz se llena tan sólo hasta la mitad (fig. 9 a). Por la rama vertical, y a través del tapón de goma, entra un tubo de vidrio, terminado en un capilar muy fino con objeto de evitar la sobrebullición, gracias a las burbujitas de aire constantemente aspiradas. (En sustancias alterables al aire, se usa anhídrido carbónico o hidrógeno.) En la rama lateral se introduce un termómetro. Cuando los líquidos hierven a menos de 120° , se interpone un pequeño refrigerante de Liebig entre el matraz de destilación y el de aspiración.

El colector, que a la vez sirve para unir el aparato a la conducción de vacío, puede reducirse a un simple Erlenmeyer con tubuladura lateral o a un tubo de filtración, cuando se trata de recoger una sola fracción. Cuando sean varias, se usa el tubo distribuidor representado en la figura 10, que permite, por una simple rotación, obtener separadas las cabezas, la fracción media y las colas; los recep-

tores propiamente dichos, que se unen a sus ramas, pueden ser tubos de preparados, matracitos esféricos o bocales. Si fuera necesaria la separación de un mayor número de fracciones úsese la llave de Thiele, que permite el cambio de recipientes a voluntad, sin necesidad de interrumpir la destilación (fig. 11).

Antes de proceder a una operación se observará si todas las partes del aparato cierran bien (tapones de goma en buen estado, orificios protegidos por tenue embadurnado con glicerina, tubos de goma de paredes gruesas, etc.). Se empezará a calentar cuando el vacío sea suficientemente elevado (véase pág. 2). Nunca se llevará a cabo una destilación al vacío a fuego desnudo, que produce un calentamiento irregular, sino que siempre deberán usarse baños a una temperatura 20° - 30° por encima del punto de ebullición de la substancia en cuestión. Cuando se encuentre ésta en el seno de un disolvente que deba destilarse previamente a la presión ordinaria, podrá hacerse esta operación, siempre que no haya cantidad excesiva de disolución, en el mismo matraz de Claisen, que servirá luego para destilar al vacío; para ello se pone en lugar del capilar un embudo de llave, que permite introducir nuevas cantidades de líquido, a medida que va destilando; se regulará, como siempre, la ebullición con trocitos de plato poroso y se condensarán en un refrigerante descendente los vapores del disolvente. Separado éste, se sustituye el embudo de llave por el capilar y se procede a destilar en el vacío. Los residuos de disolvente de bajo punto de ebullición que hayan quedado todavía, se eliminan uniendo directamente con la trompa y calentando en baño de agua.

Preparación de capilares. Estírese el extremo de un tubo de vidrio en capilar ordinario y luego estírese de nuevo, a 1-2 cm. por debajo de la unión y en la llama pequeña del soplete, hasta obtener un capilar de la anchura de un cabello fino. Con alguna práctica, la operación es muy fácil. El capilar debe probarse antes de usarlo, introduciéndolo en un tubo de ensayo con éter y soplando; deben producirse pequeñas burbujas. Los trozos de tubo de goma con llave para regular la entrada del aire en el extremo superior del tubo estirado son absolutamente superfluos.

Toma de gases comprimidos

En la toma de gases comprimidos de los obuses es indispensable el uso de una válvula de reducción (fig. 12) y la interposición de un frasco lavador de seguridad, vacío, entre el obús lleno de gas y el aparato, para evitar la entrada de líquido en el primero. Los obuses con líquidos comprimidos (cloro, amoníaco, anhídrido carbónico) nunca

se tendrán al sol. Cuando se obtiene nieve carbónica se enfría mucho la válvula, que deberá cerrarse de nuevo a los cinco minutos aproximadamente de terminada la operación.

Muy a propósito para recibir la nieve carbónica es un vaso cilíndrico de madera, unido con cierre de bayoneta a una corta bolsa cónica de tela, cuya punta se enlaza al obús por una hembra (1).

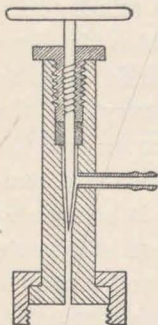
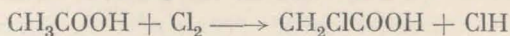


FIG. 12

Ácido monocloroacético



100 c. c. de ácido acético glacial,

10 gr. de fósforo rojo.

Aparato semejante al de la figura 26. Obús de cloro, frasco lavador con ácido sulfúrico concentrado (evitando en lo posible las uniones con tubo de goma), matraz redondo de 250 c. c., con tubo de Anschütz, refrigerante con tubo de cloruro cálcico. Mézclense el ácido acético glacial y el fósforo en el matraz al baño maría y hágase circular durante unas 6-12 horas, y si es posible a la luz solar, una rápida corriente de cloro que se interrumpirá cuando una porción del contenido del matraz, puesta en un vidrio de reloj, se solidifique al frotarla con una varilla de vidrio.

El contenido del matraz se destila, con el mismo refrigerante ya empleado, sobre tela metálica. Al principio pasa una mezcla de cloruro de acetilo y ácido acético inalterado, recogiendo aparte la porción 150°-190°, que se destilará con el refrigerante sin agua. El líquido destilado se solidifica en las paredes de la vasija por refrigeración con agua bien fría y frotación con una varilla de vidrio. Los cristales obtenidos deben filtrarse rápidamente, pues el ácido monocloroacético comienza a fundir en el mismo filtro, sobre todo en tiempo de calor. El líquido filtrado y destilado de nuevo entre 170°-200°, se tratará como el anterior. Todas las porciones sólidas de ácido obtenidas se destilan juntas, recogiendo entre los 180°-190°. Rendimiento: 50-80 gr.

Cristales incoloros que funden a 63°. Punto de ebullición: 186°. El ácido monocloroacético se disuelve fácilmente en el agua, se derrite al aire húmedo y ataca la piel.

(1) Puede adquirirse de la casa Hormuth y Vetter, Aparatos de química, Heidelberg.

Filtración, escurrido a la trompa y lavado

En Química orgánica se usan siempre los filtros de pliegues en vez de los redondos corrientes, en aras a la rapidez. Frecuentemente sucede que al filtrar disoluciones saturadas en caliente se obtura el tubo del embudo por separarse cristales al enfriarse la disolución, llegando a veces a solidificarse todo el contenido del filtro. En tales casos debe usarse un embudo sin cuello o, mejor, un embudo de filtración en caliente, en el que el embudo de vidrio se protege del enfriamiento con otro de metal, lleno de agua caliente (fig. 13).

La velocidad de filtración puede elevarse por una diferencia de presión, que se obtiene aspirando con una trompa de agua. En este caso se usan embudos de porcelana de base agujereada (fig. 14), unidos a

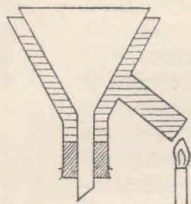


FIG. 13

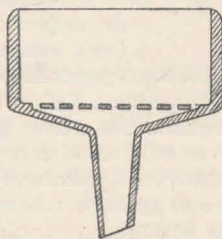


FIG. 14

frascos de aspiración, donde se recoge el filtrado. Si éste fuese escaso, puede recibirse en un tubo de ensayo puesto en forma conveniente dentro del frasco aspirador.

Siempre debe intercalarse entre la trompa y el aparato de filtración un frasco de seguridad con llave (fig. 9 c). Para usar el filtro de porcelana se le adapta un papel de filtro redondo y de gruesos poros, que debe mojarse previamente y que cubre todo el fondo del embudo sin formar arrugas en los bordes. Cuando se filtren líquidos calientes, se dejará pasar al principio sólo una pequeña cantidad, y luego, agitando circularmente, se repartirá el calor regularmente por todo el recipiente de aspiración para evitar su rotura.

Para separar completamente el residuo sólido de los líquidos que los impregnan se recurrirá al lavado, que se efectúa en el mismo embudo de porcelana. Si se tratase de una substancia cristalina, se aspirará suavemente, apretando los cristales cuidadosamente con una espátula o un tapón de vidrio ancho. Suspéndase entonces la aspiración, agí-

tese el precipitado con la menor cantidad posible del líquido lavador, procurando no estropear el filtro, hasta obtener una papilla homogénea, y hágase de nuevo el vacío. La operación se repetirá hasta lograr que el líquido de lavado salga bien puro.

Si se trabaja con pequeñas cantidades de substancia, debe usarse embudos de vidrio pequeños y tubitos de aspiración (tubos de preparados con tubo lateral soldado) que se colocan durante la filtración en un trozo de madera, provisto de una serie de agujeros de diámetros distintos.

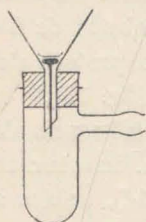


FIG. 15

Cantidades aún menores se filtrarán con la ingeniosa disposición de Willstätter, que fácilmente puede improvisarse (fig. 15). Para ello se forma un botón en el extremo de una varilla de vidrio delgada, reblandeciéndolo al soplete y aplastándolo contra el fondo de una cápsula de porcelana. Sobre este botón adaptado al cuello de un embudo se pone un pequeño disco de papel de filtro.

Para la filtración de líquidos fuertemente ácidos se emplean los filtros de nitrocelulosa, o aún mejor los filtros de cristal molido (Schott y Gen), que permiten también la filtración de lejías fuertes. Si el precipitado está suspendido en substancias oleosas de mucha viscosidad, o resinosas, aconsejase el empleo de cuerpos capilarmente activos (porcelana sin vidriar, placas de yeso). Sólo en estos casos se recurre a los platos porosos, encima de los cuales puede procederse también al lavado. Los líquidos oleosos que se adhieren tenazmente se separan bien por prensado de la substancia, recubierta con una serie de capas de papel de filtro.

Agitación. Mecanismos de agitación

El éxito de una reacción en sistema heterogéneo depende, en alto grado, de que las substancias reaccionantes permanezcan continua y totalmente mezcladas. Sólo puede obtenerse una agitación activa

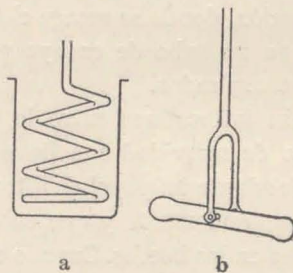


FIG. 16

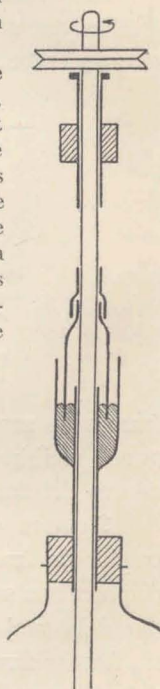


FIG. 17

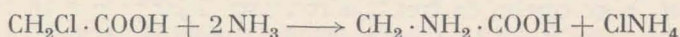
por el empleo de un mecanismo agitador de suficiente número de revoluciones (electromotor con transmisión, turbina de agua de Rabe, motor de aire caliente, instalaciones permanentes de agitación).

Para recipientes cilíndricos se usan como agitadores varillas de vidrio curvadas en zigzag (fig. 16 a). Si la agitación debe tener lugar dentro de vasijas de boca estrecha, se emplearán, ventajosamente,

agitadores de alas movibles alrededor de un eje, que se introducen fácilmente (fig. 16 b). Todo agitador necesita de una guía que presente la menor resistencia posible y ajuste bien; además, debe hallarse bien centrado. Con tubos de taladro-corchos de diámetro suficiente pueden obtenerse buenas guías, sobre las cuales se colocará la polea de transmisión y se sujetarán con un tapón de corcho y un soporte.

Si se desea agitar en aparato cerrado se empleará una guía de cristal cuyas partes enchufen unas en otras y permitan un cierre con mercurio. (¡Cuidado con derramarlo!) (fig. 17). En vez del mercurio puede usarse, con mayor ventaja, la glicerina.

Glicocola



250 gr. de ácido monocloroacético en 300 c. c. de agua,
5 litros de amoníaco concentrado.

Déjese caer la disolución del ácido cloroacético gota a gota y agitando sobre el amoníaco a 15° durante dos o tres horas. El producto resultante se deja durante otras 24 en una vasija cerrada y luego se evapora en una cápsula grande de porcelana, hasta que comience la cristalización. Por adición de un poco de agua se disuelven de nuevo los cristales; fíltrese, si es necesario, y añádase alcohol metílico hasta que, por una nueva adición, no se observe más formación de precipitado. Téngase unas horas en hielo, sepárese por aspiración la glicocola formada y lávese con alcohol metílico. Producto bruto: 120-130 gr.

Para su purificación disuélvase de nuevo en pequeña cantidad de agua caliente y precipítese otra vez con metanol, separándose así el cloruro amónico residual, que puede reconocerse en el producto por la débil reacción positiva con el nitrato de plata. Rendimiento: 80-90 gr. Puede obtenerse aún algo de glicocola dejando evaporar hasta sequedad el líquido filtrado y recristalizando en poca agua caliente. Sus cristales funden a 232°-236°, coloreándose.

Clorhidrato del éster de la glicocola

50 gr. de glicocola,
200 c. c. de alcohol absoluto.

Hágase llegar ácido clorhídrico gaseoso a la mezcla de alcohol y glicocola hasta saturación (aparato de la fig. 27), y caliéntese luego a ebullición, durante una hora, con refrigerante de reflujo. Si la disolución no fuese clara, se filtrará a

través de un embudo de filtración en caliente y se dejará enfriar, separándose la mayor parte del clorhidrato. Por evaporación de las aguas madres puede obtenerse aún una pequeña porción. Rendimiento : 90-95 %. Agujas incoloras que funden a 144°.

Bromuro de etileno



50 gr. (60 c. c.) de alcohol al 96 %,

150 c. c. de ácido fosfórico siruposo,

200 gr. (66 c. c.) de bromo (midase en la vitrina).

El aparato consta de un matraz redondo de medio litro con un buen tapón de corcho de tres taladros, para dejar paso a un termómetro que debe llegar hasta el fondo del matraz, un tubo de bromo con el extremo estirado y un tubo para el desprendimiento de gases (fig. 18). Únase el matraz a un frasco de Woulff de dos bocas, para la condensación del agua y del alcohol, introducido en hielo hasta el nivel de las tubuladuras, siguiendo luego dos frascos lavadores que se han de mantener en agua de hielo. El primero contiene 50 c. c. de bromo y unos centímetros cúbicos de agua

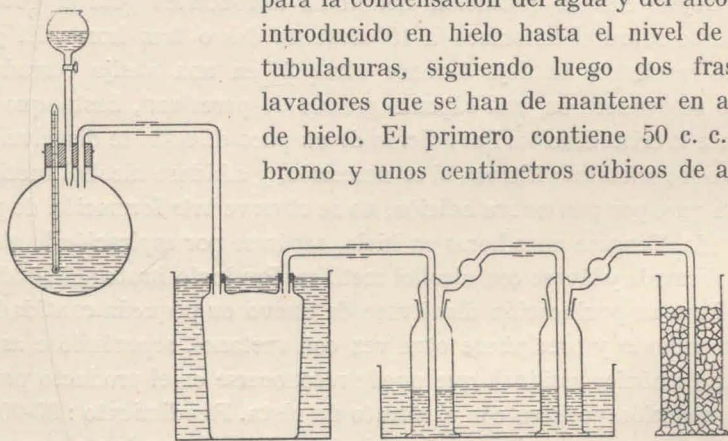


FIG. 18

para la retención de sus vapores, y el segundo 15 c. c. de bromo y algo de agua con el mismo objeto. Finalmente, unida a todo este sistema se encuentra una probeta con cal sodada húmeda, en cuyo fondo hay una capa de perlas de vidrio hasta la que llega el tubo de conducción. Esta cal sodada tiene por objeto la absorción de los vapores de bromo arrastrados. Compruébese si el aparato cierra bien haciendo burbujear aire a través del embudo de gotas.

El ácido fosfórico se deshidrata calentándolo en una cápsula de porcelana a 220° (termómetro). Cuando ya se ha enfriado algo el ácido, se le vierte en el matraz y se calienta de nuevo a 210° . Déjese caer entonces al alcohol gota a gota por el tubo de bromo, que debe tener por lo menos 25 cm. de longitud y su extremo estirado, como ya se ha dicho; además, antes de colocarlo, se habrá tenido la precaución de llenar el tubo con alcohol, por aspiración, procurando que la punta llegue sólo hasta poco más abajo del tapón, pues de lo contrario el alcohol herviría en su interior. Manteniendo la temperatura a 210° se obtiene una corriente regular de etileno. Si por efecto de la elevada presión en el interior del frasco se escapa el etileno por el tubo del embudo, se cerrará la llave y no se volverá a abrir hasta haber logrado el equilibrio de presiones.

Cuando el bromo se haya decolorado o desaparezcan del aparato sus vapores (lo que ocurre a las dos o tres horas), se lavará el producto de la reacción con disolución diluida de sosa cáustica y agua y se desecará con cloruro cálcico. Destílese, para purificarlo, y recójase la porción que lo hace entre 130° - 132° . Rendimiento aproximado: 200 gr. El líquido, denso e incoloro, hierve a $132,5^{\circ}$ y se solidifica por enfriamiento, formando una masa cristalina.

Otro método

Menos recomendable por su poco rendimiento (calculado en alcohol) y por el peligro de la producción exagerada de espuma.

125 gr. (155 c. c.) de alcohol al 96 %,

350 gr. (188 c. c.) de ácido sulfúrico concentrado,

200 gr. (66 c. c.) de bromo (medidos en la vitrina de gases).

Móntese el mismo aparato de la experiencia anterior, con la sola diferencia de emplear un matraz de 2 litros y de unirle un segundo frasco lavador de seguridad para el bromo, dispuesto antes del primero y provisto de disolución 4 normal de sosa cáustica, para la absorción del ácido sulfuroso que se forma.

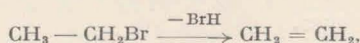
Mézclense el alcohol y el ácido sulfúrico y aspirese por el tubo del embudo de bromo una parte de la mezcla hasta que ésta llegue al embudo. Pónganse entonces 110 c. c. de la mezcla en el matraz, conteniendo ya 30 gr., aproximadamente, de arena o sulfato aluminico deshidratado (acción catalítica), y caliéntese a pequeña llama hasta que el termómetro, sumergido en parte en el líquido, señale

de 145° a 150°. Se produce una corriente regular de etileno, y se deja gotear a la misma temperatura el resto de la mezcla de ácido sulfúrico y alcohol, de modo que la producción de gases no degenera en formación de mucha espuma. Por lo que se refiere al tratamiento ulterior, véase lo ya indicado.

Acerca del procedimiento catalítico continuo, véase la página 244 y el trabajo de Kesting (*Zeits. angew. Chemie*, 1925, 362).

Obtención de etilenos

Las olefinas se obtienen por descomposición de los haluros de alcohol mediante la potasa alcohólica.



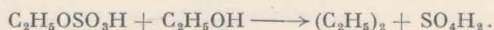
o bien por separación de agua de los alcoholes, según la fórmula :



Para la obtención de la olefina más sencilla, el etileno, se calienta el alcohol con sustancias ávidas de agua, como el ácido fosfórico siruposo, el ácido sulfúrico concentrado o el cloruro de zinc anhidro. Por la acción del ácido sulfúrico sobre el alcohol, a la temperatura ordinaria, se produce el ácido etilsulfúrico, que se descompone luego, a temperatura más alta, en ácido sulfúrico y etileno :

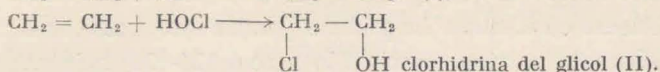


En una reacción secundaria, el ácido etilsulfúrico pasa, por la acción del alcohol, a éter etílico que, por esta razón, acompaña al etileno :



Como se ve, el ácido sulfúrico en estas reacciones se regenera continuamente, y, por lo tanto, debería bastar una pequeña cantidad para la formación de cualquier cantidad de etileno ; sin embargo, no ocurre así, porque el agua formada actúa diluyendo el ácido y por gastarse buena cantidad de éste en reacciones oxidantes, pasando a gas sulfuroso (carbonización, espuma). Estos inconvenientes se evitan usando ácido fosfórico.

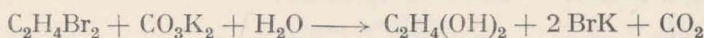
El etileno es un gas incoloro que se licua bajo presión. Sus mezclas con el oxígeno son explosivas. Como compuesto no saturado es capaz de un gran número de reacciones, entre las cuales, además de la fijación de los halógenos, citaremos por su importancia la acción de los halohidrácidos y del ácido hipocloroso :



Experiencias. Hágase llegar etileno a una disolución de permanganato alcalinizada con carbonato sódico. Decoloración. (Reacción de Baeyer.)

Mézclense 2 c. c. de gasolina del comercio con una disolución diluida de bromo en ácido acético glacial (adición a los componentes no saturados, con decoloración). Añádase más bromo hasta que el color no desaparezca. Manténgase la mitad del líquido en la oscuridad y la otra a la luz; en esta última se produce nueva decoloración con formación de productos de sustitución (véase pág. 24).

Glicol



100 gr. de bromuro de etileno,

75 gr. de carbonato potásico.

Hiérvase el bromuro de etileno con el carbonato, disuelto en 500 c. c. de agua, a reflujo durante 24-36 horas, hasta que se disuelva (fig. 19) (trozos de porcelana porosa). Destílese entonces el agua al vacío, hasta casi desecación, en un baño a 50°. El residuo, pulverizado, se extrae algunas veces con alcohol, se filtra, se evapora al vacío el alcohol y se fracciona el residuo en un matraz pequeño empleando una columna como las de la figura 33. Sepárese la porción que destila entre 150°-205° y fracciónese de nuevo, recogiendo entre 190-200°.

El glicol hierve a 197°. Líquido espeso, miscible con el agua y dulce.

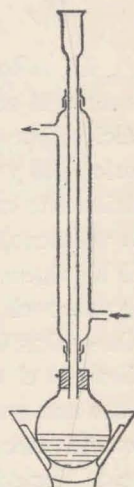
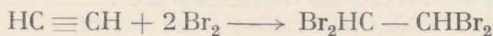


Fig. 19

Tetrabromuro de acetileno



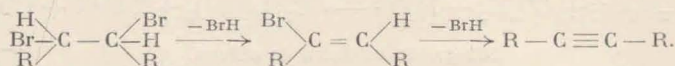
200 gr. (66 c. c.) de bromo (a medir en la vitrina)

Úsese el mismo aparato que para el bromuro de etileno. Hágase pasar una corriente intensa de acetileno a través de dos frascos lavadores conteniendo algo de agua y el bromo, y mantenidos en agua helada. La reacción se verificará a la luz solar, pues en otro caso es muy lenta. Una vez terminada, lávese el tetrabromuro impuro con

carbonato sódico disuelto y con agua, deséquese sobre cloruro cálcico y fraccíonese en el vacío. La primera porción que destila es dibromuro de acetileno, la porción principal lo hace a 124-126° bajo una presión de 15 mm. El tetrabromuro de acetileno es un líquido pesado, incoloro, muy refringente y de olor dulzaino.

Obtención de acetilenos

Obtiénense acetilenos por la descomposición, con potasa alcohólica, de las parafinas dihalogenadas, que pierden dos moléculas de hidrácido del halógeno. La reacción, que se verifica gradualmente, da lugar primero a olefinas halogenadas :



El método más sencillo para la obtención del primer término de la serie, el acetileno, consiste en atacar su compuesto cálcico (carbida cálcica) por el agua. El gas debe lavarse para separar los compuestos fosforados y sulfurosos que lo acompañan. Gas incoloro, que se disuelve fácilmente en la acetona, bajo presión (así se encuentra en los obuses de acetileno). Las mezclas de acetileno y aire son muy explosivas. El hidrógeno del grupo $\text{HC} \equiv$ puede ser sustituido por metales y se reconoce el acetileno mediante la formación de acetiluro de cobre ($\text{Cu} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{Cu}$). El tetracloruro de acetileno obtenido del acetileno y el cloro, con pentacloruro de antimonio como catalizador, tiene una gran importancia práctica como disolvente y agente extractor no combustible ($\text{CHCl}_2 \text{---} \text{CHCl}_2$). De él se obtiene, separando ácido clorhídrico con cal, el tricloretileno $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$ (Tri), que se emplea con los mismos fines. (Acerca de la importancia sintética y técnica del acetileno, véase la pág. 93) (1).

Experiencia. Hiérvase un poco de óxido de cobre y unas limaduras del mismo metal con 10 c. c. de ácido clorhídrico diluido, hasta decoloración. Se decantan, después de frío, 5 c. c. del líquido y se sobresatura la disolución de cloruro cuproso con amoníaco. Haciendo llegar una corriente de acetileno se precipita acetiluro de cobre, rojo. Reconocimiento del acetileno en el gas del alumbrado.

Para obtener acetileno en los laboratorios puede usarse un aparato para producción de gases (fig. 20). La carbida cálcica, vulgarmente

(1) Para el estudio más completo de este gas, recomendamos la obrita del P. Victoria, S. J., *El acetileno, sus aplicaciones domésticas, industriales y científicas*.

carburo, se encuentra en un cestito de tela metálica que puede subir o bajar dentro de una campana de vidrio, unida a un tubo para la salida del gas. Esta campana cuelga en un depósito de agua cilíndrico y actúa como gasómetro. El cuello de la campana se apoya en una plancha de madera agujereada que, a su vez, lo hace en dos asas de metal unidas a una corona metálica que abraza al borde superior del cilindro. La velocidad de la reacción se regula abriendo o cerrando la llave del tubo de escape del gas. Éste se purifica por lavados sucesivos con ácido nítrico concentrado, que contenga nitrato cúprico, y con sosa cáustica.

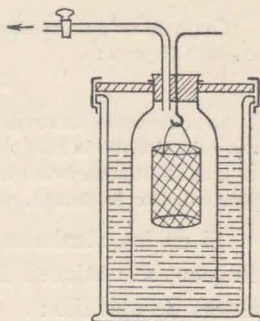


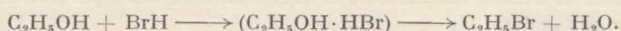
FIG. 20

Generalidades

Los principales procedimientos de obtención de las combinaciones alifáticas halogenadas son los siguientes :

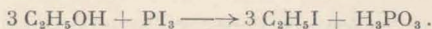
- 1.º Sustitución del hidroxilo de los alcoholes por los halógenos.
- 2.º Sustitución del hidrógeno en los hidrocarburos saturados por los halógenos (sustitución directa).
- 3.º Adición de halógenos a las olefinas y acetilenos.

Reaccionando los alcoholes con los hidrácidos halogenados pueden sustituir un hidroxilo por un halógeno. Seguramente se producen, primero, combinaciones moleculares, que luego dan lugar, por pérdida de agua, a los correspondientes haluros de alcohol :



Para su obtención se satura el alcohol con el hidrácido correspondiente, bien seco, y se calienta a reflujo o en tubo cerrado a la lámpara, según la capacidad de reacción. Es mejor el uso de los hidrácidos en estado naciente, obtenidos en la misma mezcla reaccionante, por la acción del ácido sulfúrico sobre los haluros alcalinos. (No se hace para el IH; ¿ por qué ?) ⁽¹⁾

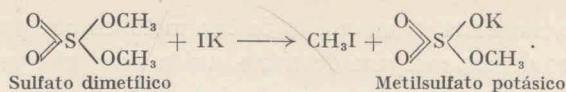
Otro método de obtención se basa en la reacción entre los haluros de fósforo y los alcoholes :



Esta reacción se usa, principalmente, para la obtención de los compuestos de bromo y de iodo. El haluro de fósforo se forma, en la misma mezcla reaccionante, por la adición de fósforo rojo y bromo o iodo elemental.

Mencionemos también la reacción entre los sulfatos de alcoholo (ésteres del ácido sulfúrico) y los ioduros alcalinos :

(1) Véase su acción reductora en los libros de texto.

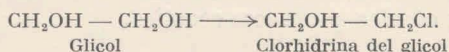


Los haluros de alcoholo son, por su modo de formación, ésteres de los hidrácidos de halógeno :



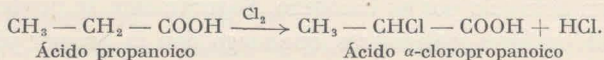
Esta reacción es reversible y, por lo tanto, para obtener un rendimiento en haluro de alcoholo lo más alto posible, debe emplearse un gran exceso de hidrácido o de una substancia ávida de agua, que absorba la que se forma (por ejemplo, ácido sulfúrico). Por lo demás, véase la obtención de ésteres en la página 72.

Si en los alcoholes polivalentes se sustituye un hidroxilo por un halógeno, se obtienen halogenhidrinas que son a la vez alcoholes y haluros de alcoholo :



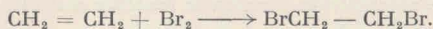
La sustitución directa del hidrógeno por los halógenos, en los hidrocarburos de la serie alifática o grasa, no se verifica siempre en sentido unívoco ; las sustituciones sucesivas en un mismo átomo de carbono van acompañadas de otras en átomos distintos.

Solamente habrá reacción en una dirección determinada, cuando la entrada del halógeno esté dirigida por algún grupo, presente ya en la molécula hidrocarbonada. Un ejemplo importante de esto es la halogenación de los ácidos grasos. A partir de ellos y reaccionando con el cloro o con el bromo se forman, casi exclusivamente, sus combinaciones monohalogenadas, uniéndose siempre el halógeno al carbono más cercano al grupo carboxilo (posición α).



Esta reacción se acelera con fósforo, azufre, iodo, etc., como portadores de halógeno ⁽¹⁾, o por la luz.

Las olefinas y los acetilenos (etinos) muestran su carácter de cuerpos no saturados, con dobles y triples enlaces, por su gran capacidad de adición (véase pág. 23), por ejemplo, con los halógenos. Las olefinas, por adición de halógeno, producen parafinas dihalogenadas :



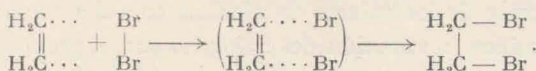
La reacción entre los acetilenos y los halógenos produce primeramente olefinas dihalogenadas, que pasan luego a parafinas tetrahalogenadas :



⁽¹⁾ Paso determinable a uno u otro, de dos derivados halogenados posibles. Véase página 44.

El comportamiento del doble enlace $C = C$ se explica de la manera más clara, por las consideraciones de Thiele sobre la valencia. Si dos valencias de un carbono se unen con dos de otro, prodúcese un doble enlace, que no tiene, sin embargo, una solidez doble a la del enlace sencillo. Por lo tanto, deben encontrarse aún, en cada uno de los dos carbonos, restos de valencia sin satisfacer. Thiele llamó a estos restos, valencias parciales o afinidades residuales: $H_2C = CH_2$. Con esto se explica

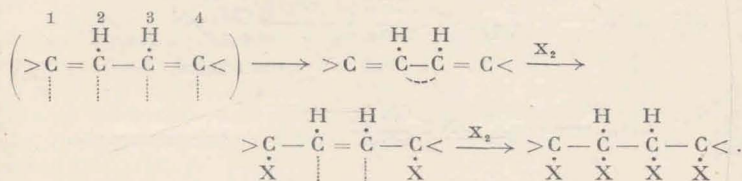
el carácter no saturado de los dobles enlaces. Haciendo actuar, por ejemplo, bromo, sus átomos se unen primero a las valencias parciales, que se convierten en ordinarias por la apertura del doble enlace y por el deslizamiento consiguiente de electrones.



Un sistema formado por dos dobles enlaces, separados por uno sencillo, se llama sistema conjugado,



en el que se encuentran, según Thiele, cuatro valencias parciales. Las afinidades residuales de los átomos de carbono situados en medio se saturan, todas ellas, de manera que sólo las de los extremos del sistema conjugado toman parte en las reacciones químicas (1). Así, por ejemplo, la adición de halógeno tiene lugar en los carbonos 1 y 4, originando una olefina, que a su vez puede tomar más halógeno de un modo normal.

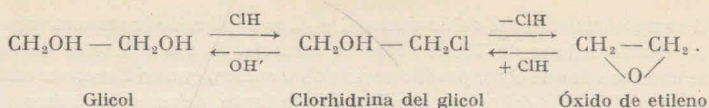


La capacidad de reacción de los átomos de halógeno unidos a radicales alifáticos es grande, y aumenta a partir del cloro hasta el yodo, pasando por el bromo (experiencia n.º 10). Por esto, las combinaciones alifáticas halogenadas son capaces de muchas reacciones y tienen gran importancia en la síntesis. Como más interesantes describiremos la sustitución de los halógenos por el grupo hidroxilo o amino, y la separación de los hidrácidos de halógeno. Por medio de sustancias alcalinas (en la industria, la cal) los átomos de halógeno intercambian con el grupo hidroxilo (saponificación de los ésteres de los hidrácidos de halógeno a alcoholes). De esta manera se obtiene el glicol a partir del bromuro de etileno:



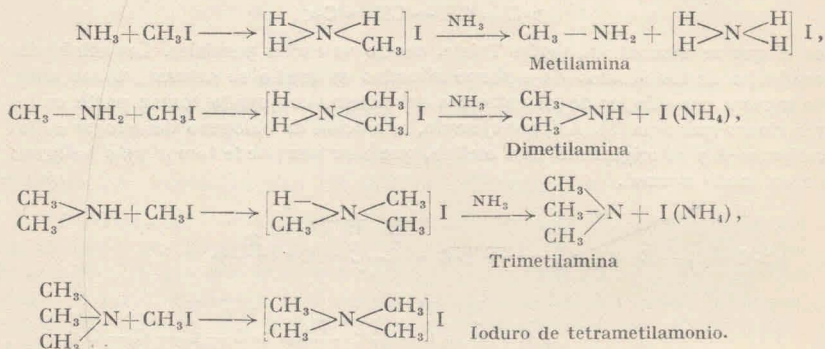
El comportamiento químico del glicol, el prototipo de los alcoholes divalentes, está condicionado por la presencia de dos grupos hidroxilos. Por esterificación parcial con hidrácido de halógeno se obtiene la halogenhidrina, que pasa a óxido de etileno por separación de hidrácido.

(1) En algunas por los menos. — N. del T.



El glicol ha alcanzado, en los últimos tiempos, una gran importancia técnica. Úsase como sustituto de la glicerina y se obtiene industrialmente a partir del etileno, muy barato, y del ácido hipocloroso. Por reacción del óxido de etileno con ácidos orgánicos se obtienen ésteres glicólicos, que se usan, en la práctica, como disolventes.

Por reacción de los haluros de alcoholo con el amoniaco se obtienen alcoholaminas (sustitución del halógeno por el grupo amino). Así, por ejemplo, en la reacción con el ioduro de metilo se observan las siguientes etapas (A. W. Hofmann):



Al reaccionar los ioduros de las aminas primarias, secundarias o terciarias con el exceso de amoniaco, quedan las bases en libertad, pudiendo reaccionar de nuevo con el ioduro de metilo. Como producto final se obtiene una mezcla de sales de las aminas primarias, secundarias y terciarias con las sales amónicas cuaternarias (véanse propiedades de las aminas, pág. 85).

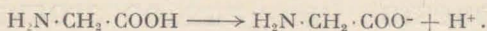
De manera análoga se verifica la reacción entre el ácido monocloroacético y el amoniaco, obteniéndose, según se indicó (pág. 17), el ácido aminoacético como producto principal.



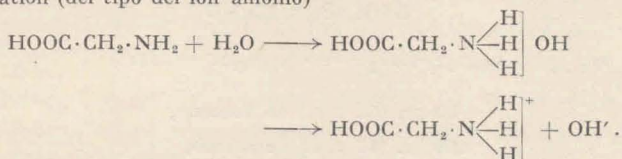
Este compuesto es, como α -aminoácido, base de muchas proteínas, y debido a su predominio en los productos de hidrólisis de la cola y a su gusto dulce se le llama glicocola (azúcar de cola) o glicina.

En la molécula del ácido aminoacético hay un grupo ácido y otro básico, por lo cual, al disolverlo, puede ionizarse de dos modos distintos. Si el grupo car-

boxilo cede hidrógeno-ion, prodúcese, por la disociación ácida, glicin-anión (del tipo del acetat-ion).

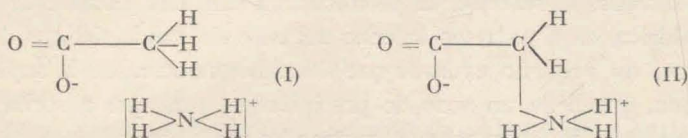


Pero también puede originarse una disociación básica, formándose hidroxil-ion y glicin-cation (del tipo del ion amonio)

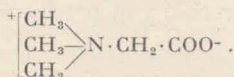


De esta manera se comprende la capacidad de estos cuerpos de formar sales con los ácidos y las bases (carácter anfótero).

Si en la molécula de la glicina se produce la disociación en las dos direcciones, el glicin-anión y el glicin-cation pueden neutralizarse intramolecularmente. Esto se comprende mejor por comparación con el acetato amónico (I), que en disolución acuosa se disocia en los iones acético (negativo) y amonio (positivo).

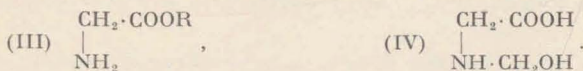


Suponiendo unidos directamente el ion amonio y el grupo metilo del ion acético, se obtiene un ejemplo de la ionización de los aminoácidos (II), en que los iones de carga positiva y negativa van unidos entre sí por una cadena de átomos, dando lugar a un ion neutro. A un cuerpo tal se le llama también *dipolo*, siguiendo a Bredig. De manera análoga se explica la estructura del ácido trimetilaminoacético, (*betaina*):



Esto explica bien las propiedades de los aminoácidos (reacción neutra o débilmente ácida, elevada solubilidad en el agua y elevado punto de fusión, como en las sales).

La compensación recíproca de los grupos ácido y básico de un aminoácido queda destruída eliminando cualquiera de los dos. Si se esterifica el grupo carboxilo, se obtienen los ésteres de los aminoácidos (III) fuertemente básicos.

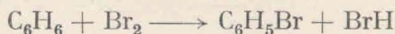


Por el contrario, haciendo desaparecer el carácter básico del nitrógeno por condensación con el formaldehído (IV), aparece tan claramente la naturaleza ácida del grupo carboxilo que incluso es posible la valoración del aminoácido (valoración con el formol, según Sørensen).

En determinadas condiciones el grado de disociación ácida de la glicina es tan grande como el de la básica, de tal modo que en la disolución se encuentran el mismo número de glicin-aniones y glicin-cationes. A este estado se le llama el punto isoelectrico de un aminoácido. Generalmente se encuentra en la región de reacción débilmente ácida.

Compuestos halogenados aromáticos

Bromobenceno



50 gr. (58 c. c.) de benceno,

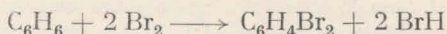
120 gr. (40 c. c.) de bromo,

0,5 gr. de piridina.

Móntese un aparato como el de la figura 26, sustituyendo el tubo aductor por un embudo de bromo. Matraz de 250 c. c., en baño de agua, y refrigerante de reflujo, con tubo para la salida de gases. Como durante la reacción se produce una cantidad notable de ácido bromhídrico, en el extremo inferior del tubo de salida del gas deberá colocarse un pequeño embudo que desemboque cerca de la superficie del agua, que llena un vaso de precipitados, para que absorba todo el gas producido. Pónganse en el matraz los productos que han de reaccionar y caliéntese a 25°-30°, observándose una producción enérgica y constante de bromhídrico. Al cabo de una hora, aproximadamente, la reacción pierde intensidad; se eleva la temperatura del baño de agua a 65°-70°, y se interrumpe la operación cuando la mayor parte del bromo ha desaparecido y la producción de ácido bromhídrico casi ha terminado.

Después de frío, se agita con disolución diluída de carbonato sódico en exceso, se recoge la capa inferior y se deseca sobre cloruro cálcico. Al destilar, pasa primero benceno inalterado; se recoge aparte la fracción 140°-170°, que se destila de nuevo, separando ahora entre 150° y 160°. Rendimiento: 60 gr. El líquido, incoloro, hierve a 154°-155°.

Dibromobenceno



Reúnanse en una cápsula de porcelana los residuos de la destilación del bromobenceno en caliente. Luego de enfriar se separa la parte oleosa (o-dibromobenceno) de los cristales por filtración en filtro de porcelana o extensión en un plato de arcilla. El producto, impuro, se recristaliza en alcohol hirviendo en pequeña cantidad. Prismas bellos e incoloros que funden a 89°.

Recristalización

Las sustancias resultantes de las reacciones químicas raramente son puras, porque la mayor parte de las transformaciones van acompañadas de otras secundarias. Cuando los productos directamente obtenidos son sólidos, se purifican por recristalización. Los disolventes usados en ella deben ser puros, para evitar la reacción frecuente de sus impurezas con las sustancias sensibles. A continuación mencionamos los disolventes más empleados, así como los procedimientos corrientes de purificación :

Alcohol etílico al 96 %.

Alcohol etílico absoluto, obtenido por calefacción, a reflujo, durante varias horas del alcohol al 96 % con 5-10 gr. de cal viva o de virutas de calcio. Destílese luego en aparato protegido de la humedad, y sepárense los últimos indicios de agua por destilación sobre sodio.

Alcohol metílico.

Alcohol metílico absoluto, obtenido como el etílico, o bien por cocción sobre cinta de magnesio (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 56, 897).

Éter.

Éter absoluto : téngase largo tiempo sobre cloruro cálcico ; separado éste, hilesele sodio ; fíltrese ⁽¹⁾ y vuelva a hilársele sodio. Se guardará en sitio oscuro y se cerrará la botella con tapón provisto de un tubo de cloruro cálcico dirigido hacia abajo.

Benceno : agítese con ácido sulfúrico concentrado hasta que no se coloree más (sulfonación del tiofeno y eliminación de las impurezas no saturadas). Lávese con carbonato sódico, deséquese sobre cloruro cálcico, destílesele e hilesele sodio. Análogamente se procederá con el toluol y el xilol.

Ácido acético glacial : cuando reduzca al permanganato, destílese sobre el mismo, en polvo. Se deshidrata congelándolo y separando las aguas madres.

Éter de petróleo, gasolina, ligroína (fracciones del petróleo, que hierven de 30 a 120°). Las impurezas no saturadas se eliminan agitándolos con ácido sulfúrico, hasta que éste no tome color ; a continuación se lavan con disolución de carbonato sódico, se secan sobre cloruro cálcico, se destilan y se guardan sobre sodio.

Cloroformo : se lava con disolución de carbonato sódico, con agua, y se seca sobre cloruro cálcico. Para quitarle los últimos residuos de agua y de alcohol, se agita con anhídrido fosfórico y se destila. Guárdesele al amparo de la luz, y nunca sobre sodio.

Acetona : se deseca por agitación mecánica con carbonato potásico en polvo, se destila y se guarda en la oscuridad.

Sulfuro de carbono : se agita durante 24 horas con hidróxido sódico diluido ; a continuación y durante el mismo tiempo con 1/2 % de su peso de sublimado pulverizado ; se decanta y se destila sobre parafina. Se guarda en la oscuridad.

Tetracloruro de carbono : sepárese el sulfuro de carbono por agitación con potasa alcohólica y luego con agua. Deséquese con hidróxido potásico y destílese sobre parafina (*Chem. Ztg.*, 21, 511). † No guardarlo sobre sodio !

(1) En vez de filtrar será mejor muchas veces destilarlo sobre sodio, a reserva de hilar sodio otra vez al destilado. — *N. del T.*

Clorobenceno : se purifica por destilación. Es un disolvente muy interesante y barato, especialmente para sustancias difícilmente solubles.

Éster acético : véase pág. 70.

La purificación de los cristales impuros es muy fácil cuando el producto principal y el secundario poseen muy distintas solubilidades en un mismo disolvente. Cuando aquél es difícilmente soluble, cristalizará más puro al enfriar el líquido saturado en caliente, mientras el producto secundario permanecerá en las aguas madres. Por el contrario, si el segundo es poco soluble, cristalizará en parte, mientras el producto principal se mantendrá disuelto. Por concentración de la disolución y enfriamiento no se obtendrá en este caso el producto principal puro, por cuanto la disolución se hallaba saturada respecto del producto secundario. Para obtener una purificación completa debe repetirse el proceso, hasta que la disolución, una vez fría, se encuentre fuertemente sobresaturada del producto principal, y aún no saturada de productos secundarios.

Si las solubilidades no son muy distintas, conduce sólo a feliz término el procedimiento de la cristalización fraccionada, o sea una frecuente repetición sistemática de los procesos de disolución y cristalización. De esta manera, sepárase primero al enfriar la sustancia difícilmente soluble, mientras la otra se va acumulando en los líquidos filtrados y puede obtenerse, mezclada con la primera, por concentración. Esta mezcla se recrystalizará de nuevo, de manera que cristalice nueva cantidad de sustancia difícilmente soluble que se separa, siendo las aguas madres filtradas más ricas en sustancia soluble. Repitiendo frecuentemente la operación puede también obtenerse pura esta última. Sin embargo, debemos tener en cuenta que no podemos deducir las condiciones de solubilidad de una mezcla basándonos tan sólo en las solubili-

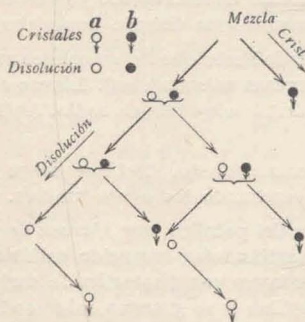


FIG. 21

dades ya conocidas de los componentes, por cuanto éstas se influyen mutuamente. El esquema de una cristalización fraccionada, en que *a* es una sustancia más fácilmente soluble que otra, *b*, nos muestra cómo, con seis operaciones, pueden separarse los dos componentes (fig. 21).

En las recrystalizaciones se usan solamente aquellos disolventes en los que el coeficiente térmico de la solubilidad de la sustancia a disolver sea considerable o, dicho en otros términos, que la diferencia entre las solubilidades en frío y en caliente sea grande. La elección del disolvente adecuado es siempre una cuestión de práctica y aun de

percepción, a pesar de que se crea en la existencia de ciertas reglas para las combinaciones sencillas. Para buscar el disolvente más adecuado, deben hacerse algunas pruebas con muy pequeñas cantidades de substancia en tubos de ensayo. Si no se encuentra ningún disolvente a propósito, se emplearán, con ventaja, mezclas. Así, si una substancia es muy soluble en un disolvente e insoluble en otro, se añadirán a la disolución de la misma en el primero, gotas del segundo, hasta que la aparición de un enturbiamiento anuncie la sobresaturación. Tan sólo cuando ya se hayan separado cristales se continuará la adición.

Si queremos separar de una mezcla una substancia muy poco soluble, o recrystalizarla, debemos tratarla repetidamente con el disolvente, usándose los aparatos llamados de extracción. El que hemos dibujado en la figura 22 es más sencillo que el ideado por Soxhlet.

Tratándose de pequeñas cantidades de líquido, puede también verificarse en un cucurucho de papel de filtro, situado en el cuello de un matraz de boca ancha y colgado por dos alambres del tapón atravesado por un refrigerante de reflujo, de tal modo que no llega a tocar el líquido del matraz. Así, las gotas que se condensan en el refrigerante caen de nuevo en el matraz, pasando a través del cucurucho.

Modo de efectuar la operación. Póngase la substancia que se ha de recrystalizar en un matraz de fondo redondo y hiérvase a reflujo para disolverla, con algo más de la cantidad necesaria del disolvente (trociitos de plato poroso). Cuando se trate de agua o de disolventes con elevado punto de ebullición y no inflamables, se usarán matraces de Erlenmeyer abiertos. Las impurezas insolubles (fibrillas del filtro, etc.) se separarán por filtración ordinaria o a la trompa y la disolución se dejará recrystalizar en un Erlenmeyer cerrado. Si se quieren obtener cristales bien formados, en los que sea posible asegurarse que son de una sola substancia, debe procurarse que el proceso de la recrystalización se verifique lenta y reposadamente, dejando la vasija sobre una base de papel o madera, cuya mala conductibilidad calorífica asegura un enfriamiento gradual. Los recrystalizadores abiertos deben evitarse, por formarse costras en sus bordes, en las que se acumulan, de preferencia, las impurezas.

La velocidad de recrystalización de los compuestos orgánicos se halla poderosamente influida por la presencia de impurezas muchas veces en pequeña cantidad, de tal modo que frecuentemente se obtiene tan sólo una recrystalización completa después de un prolongado reposo. Cuando no se presenta la recrystalización a causa de la defec-

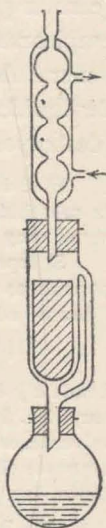


Fig. 22

tuosa aparición de gérmenes o núcleos, puede activarse cebándola (adición de un pequeño cristal de la misma sustancia), o frotando las paredes de la vasija con una varilla de vidrio de bordes vivos (formación de nuevas superficies). Si al enfriar una disolución saturada se obtiene una sustancia oleosa, cosa que ocurre con frecuencia en los compuestos de bajo punto de fusión o muy impuros (por la disminución del punto de solidificación), se diluirá la disolución, para que la sobresaturación y separación de la base sólida tengan lugar por debajo del punto de fusión.

Las impurezas de alto peso molecular o coloidales, coloreadas, que con frecuencia quedan incluidas en la red cristalina, se separarán por tratamiento de las disoluciones con sustancias superficialmente activas (carbón para decolorar, gel de sílice, arcilla en fibras, etc). No debe emplearse demasiada cantidad de tales sustancias, bastando por lo general de dos a tres puntas de cuchillo bien llenas, para 100-200 c. c. de líquido. Su adición a la disolución hirviente se efectuará lentamente (destruyen la sobrebullición).

El éxito en estos casos depende del uso de un disolvente adecuado, ya que la solubilidad de la sustancia a adsorber (adsorbato) en el disolvente juega un papel muy importante en el equilibrio de adsorción.

Si representamos por x la concentración de la sustancia no adsorbida, que permanece en solución, y por y la adsorbida, tendremos (siendo constante la cantidad de adsorbente)

$$y = a \sqrt[b]{x},$$

donde a y b son constantes que dependen de ambas sustancias. Esta relación es empírica. Si la cantidad total de sustancia a adsorber ($x + y$), por unidad de disolvente, es pequeña, el valor de y será bastante mayor que el de x , y, a medida que aumente el de la cantidad total ($x + y$), x irá siendo mucho mayor que y . Por lo tanto, la adsorción en soluciones diluidas es más activa que en las concentradas.

De la filtración y lavados hemos ya hablado en la página 15.

Desecación de cuerpos sólidos

Para muchos fines basta con la desecación al aire, extendiendo la sustancia sobre papel de filtro; los restos de disolvente que se adhieren resistentemente, se separan en la estufa si el cuerpo no es muy sensible.

Pero una eliminación absoluta del disolvente, especialmente con fines analíticos y en sustancias fácilmente descomponibles, no se logra sino acudiendo a los desecadores de vacío. Su principio se basa en la unión química o físico-química de los vapores del disolvente con la sustancia desecante. La difusión es un factor decisivo en esta operación; los desecadores en los cuales no haya difusión entre la sustancia y el cuerpo desecante tienen pequeña eficacia. Por esto debe

preferirse el desecador vertical a cualquier otro modelo (fig. 23 a, b). La substancia se coloca en una cápsula o vidrio de reloj, sobre un soporte de varilla de vidrio (fig. 23 c). Las placas de porcelana agujereada, de uso frecuente, empequeñecen demasiado la sección vertical en que se verifica la difusión. La desecación se acelera grandemente en los recipientes en que se haya hecho previamente el vacío (aumento de la velocidad de difusión).

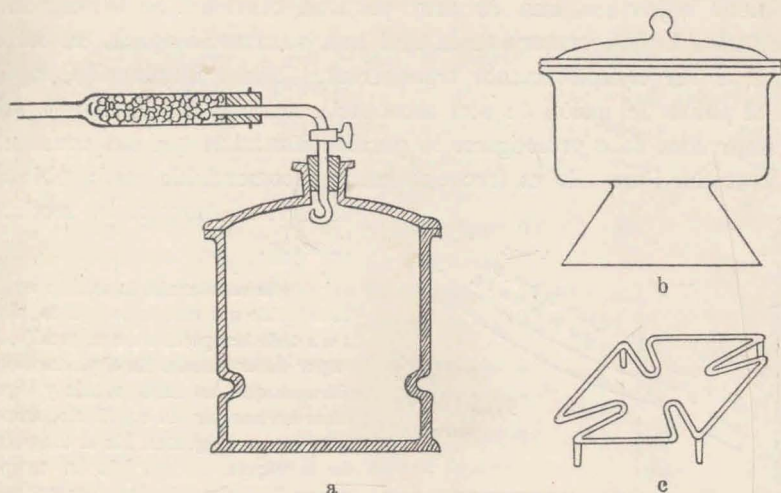


FIG. 23

Los desecadores de vacío solamente cierran bien engrasando (lanolina) sus superficies esmeriladas. Si se quiere proteger las substancias desecadas de la humedad del aire, se une la llave del desecador con un tubo de cloruro cálcico. Para evitar que la corriente de aire esparza la substancia seca, se protege con un cartón la entrada interior de aire, o bien se apoya contra la boca exterior un pedacito de papel, que, al abrir la llave, el mismo aire se encargará de mantener pegado, frenando así su entrada ⁽¹⁾.

Es una regla básica en el empleo de los desecadores, que tan sólo pueden ser absorbidos aquellos disolventes con los que reaccione la substancia desecante. Para la mayor parte de los disolventes se emplea el ácido sulfúrico concentrado (póngase también en el desecador una capsulita con hidróxido potásico en polvo) o el cloruro cálcico. Si se trata

⁽¹⁾ Por medio de este papel de filtro se conoce también cuándo ha desaparecido por completo el enrarecimiento en el interior del desecador. Efectivamente, en el momento en que se igualen ambas presiones, interior y exterior, se desprenderá el papel de filtro. — *N. del T.*

de la absorción de benceno, cloroformo y éter de petróleo, se usan raspaduras de parafina, que se ponen en una cápsula.

Punto de fusión

El medio más sencillo para comprobar la pureza de una sustancia cristalina es determinar su punto de fusión, puesto que desciende si tiene impurezas, aun en muy pequeña cantidad. Se llama punto de fusión la temperatura en la cual una sustancia opaca, en polvo, pasa a ser completamente transparente (buena iluminación, lupa). Si el punto de fusión de una sustancia conocida es demasiado bajo o impreciso, debe prolongarse la purificación hasta que sea constante y cortado. Para ello es frecuentemente recomendable un cambio de disolvente durante la recristalización.

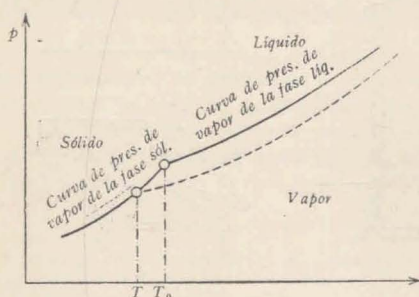


FIG. 24

Toda sustancia, lo mismo en estado sólido que en estado líquido, tiene para cada temperatura una presión de vapor determinada. En el punto de fusión, en que las fases sólida y líquida se encuentran en equilibrio, ambas presiones son iguales. En el diagrama de la figura 24 (p , T), la temperatura T_0 , del punto de intersección de las dos curvas de presiones de vapor, corresponde al punto de fusión.

Una sustancia A fundida se encuentra en equilibrio dinámico con su vapor, es decir, que en su superficie se evaporan y se condensan igual número de moléculas. Si a la sustancia A se le añade otra, B , la mezcla fundida AB tiene ahora en la superficie moléculas de ambas sustancias y, por lo tanto, disminuirá la posibilidad de que se evaporen moléculas de A ; la fase vapor que haya encima de la nueva superficie, tendrá, por lo tanto, menos concentración de moléculas de A , de las que tenía ésta, fundida sola. La presión de vapor de A sobre la mezcla AB (línea de trazos) es menor que la misma presión sobre la sustancia A pura.

Si dejamos enfriar la mezcla fundida AB , la temperatura a que empiece a separarse A sólida (punto de fusión A respecto de la mezcla) será el de intersección de la curva de presión de vapor de esta fase con la de la presión de la mezcla fundida. Es el punto T más bajo que el T_0 .

Cuando el punto de fusión es impreciso, abarcando un prolongado intervalo de temperatura, trátase, sin duda, de una mezcla. En general, hay primero un reblandecimiento, luego aparece un líquido turbio que, finalmente, se hace transparente. Todos estos fenómenos se basan en la ley de las fases.

Cuando se trata de identificar dos cuerpos, se mezclan íntimamente cantidades aproximadamente iguales de ambos, pulverizándolos

los en un morterito de vidrio con pistilo de la misma substancia y se compara el punto de fusión de la mezcla con los de los dos componentes (1). Si los puntos de fusión de ambos no son demasiado distantes y el de la mezcla oscila entre ellos, es que los dos cuerpos son idénticos. Si son distintos, encuéntrase depresiones de hasta 30° en el punto de fusión de la mezcla, incluso con idénticos o muy semejantes puntos de fusión de los componentes. Esta regla no se aplica a las substancias isomorfas.

La determinación del punto de fusión se efectúa calentando la substancia (finamente pulverizada en un morterito con pistilo de vidrio) en el interior de un capilar de paredes delgadas, donde alcanza una altura de 1-2 mm. Para introducir la substancia en el capilar se golpeará levemente contra un objeto no elástico o, aún mejor, se dejará caer repetidamente el capilar por el interior de un tubo de vidrio suficientemente ancho. Si la temperatura no pasa de 260°-280°, se usará un baño de ácido sulfúrico, teniendo en cuenta el adicionar unos cristales de salitre para evitar la coloración pardusca ulterior. La temperatura se lee en un termómetro de mercurio con el depósito lo más pequeño posible (termómetro de varilla), debiendo estar, naturalmente, el depósito a la misma altura que el extremo inferior del capilar.

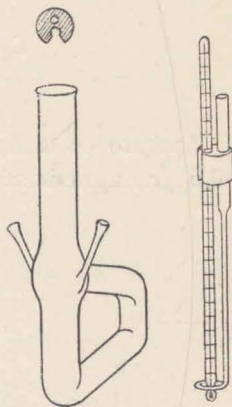


FIG. 25

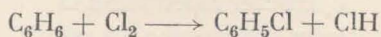
En determinaciones exactas se usarán termómetros previamente comparados con otro normal y se tendrá en cuenta la corrección de la columna de mercurio situada fuera del baño, que viene descrita en los tratados de Física.

Los aparatos más sencillos para determinar el punto de fusión son los matraces redondos de cuello largo, pero tienen el inconveniente, que se puede salvar con mucha práctica, de la difícil homogenización de la temperatura del líquido que en ellos se calienta, y el de la difícil introducción del capilar. El aparato que describiremos a continuación, muy útil, se basa en el principio de la circulación de Thiele (fig. 25). Al calentarlo, el ácido sulfúrico circula, y por aportación

(1) Se llama a este procedimiento determinación del punto de fusión mixto.

mayor o menor de calor se puede obtener un cambio, rápido o lento, de la temperatura, en la zona de observación. Las dos prolongaciones laterales sirven para facilitar la introducción del capilar. A través del tapón de corcho y paralelo al termómetro (cuya escala el tapón deja visible) se introduce un tubo de vidrio, terminado en una delgada varilla también de vidrio, cuyo extremo inferior forma un asa horizontal. En ella se introduce el depósito de mercurio del termómetro y descansan los capilares. Como el ácido sulfúrico se dilata mucho al calentarlo, el aparato se ensancha a la altura de las prolongaciones laterales, con objeto de impedir la salida del ácido por ellas.

Clorobenceno



215 gr. (250 c. c.) de benceno.

Aparato de la figura 26. Se introduce en el matraz el benceno y 0,5 gr., aproximadamente, de amalgama de aluminio; se pesa y

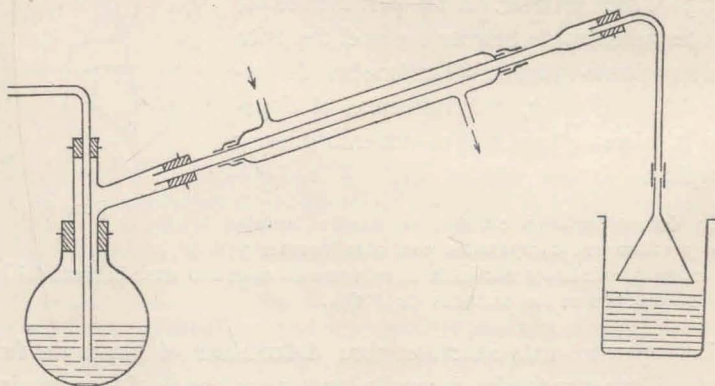


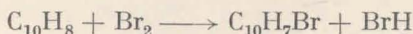
FIG. 26

se hace llegar al líquido una rápida corriente de cloro, con lo que se origina una viva reacción, desprendiéndose vapores de ácido clorhídrico. Si fuese demasiado violenta, se refrigerará el matraz introduciéndolo en una cápsula con agua fría. La cloruración se prolonga hasta que el peso del matraz haya aumentado, aproximadamente, en 75 gr. Añádase entonces un volumen igual de agua y sepárese la capa de clo-

robenceno, más pesada; lávese con disolución diluida de carbonato sódico, y con agua, y deséquese sobre cloruro cálcico. El producto impuro se fracciona en una columna, como las representadas en la página 43, recogiendo la parte que hierve entre 125°-135°. Se repite la destilación y se recoge entre 129°-132°. Rendimiento: 145 gr., aproximadamente. El líquido, incoloro y de olor agradable, hierve a 132°.

Amalgama de aluminio. Atáquese el polvo de aluminio con sosa cáustica 2 N hasta viva producción de hidrógeno, decántese la sosa, lávese una vez con agua y hágase actuar durante 1-2 minutos una disolución de sublimado al 0,5 %. Se decanta y se repite todo el tratamiento con sosa, agua y sublimado. Finalmente, se lava con mucha agua, alcohol y éter. Guárdese bajo éter de petróleo.

α -Bromonaftalina



115 gr. de naftalina,

145 gr. (45 c. c.) de bromo,

125 c. c. de agua.

En un vaso de precipitados de medio litro se calientan la naftalina en polvo y el agua, a 40°-45°, y, agitando continuamente, se deja gotear el bromo por un tubo de llave, cuyo extremo llega hasta el fondo del vaso, de manera que la temperatura se mantenga constante. Cuando se haya añadido todo el bromo, agítese aún, hasta que desaparezca la coloración. El aceite pesado se decanta y se destila en corriente de vapor, sobrecalentado a 130°, con lo que cuando han destilado 200-250 c. c., quedan eliminados la naftalina y el ácido bromhídrico, producido a expensas de los productos de adición del bromo. El residuo de la destilación se deseca con cloruro cálcico y se fracciona al vacío, pasando la bromonaftalina a 132°-135° y 12 mm. de presión (145°-148° a 20 mm.). De las cabezas, se separa, al enfriar, naftalina, y de las colas, dibromonaftalina. Fraccionando en el vacío las aguas madres de unas y otras, se obtiene alguna bromonaftalina más. Rendimiento: 100-110 gr.

La bromonaftalina es un líquido ligeramente amarillento, de elevado índice de refracción. Destilado a la presión ordinaria se descompone.

Destilación en corriente de vapor de agua

Esta manera de destilar se emplea ventajosamente para desdoblarse una mezcla de compuestos fácil y difícilmente arrastrables con vapor de agua, o para separar una substancia arrastrable de las impurezas que no lo sean (por ejemplo, resinas o substancias inorgánicas mecánicamente interpuestas).

En el caso ideal de una substancia que sea completamente insoluble en el agua, no hay influencia recíproca de las moléculas, y la tensión de vapor, a cualquier temperatura, es igual a la suma de

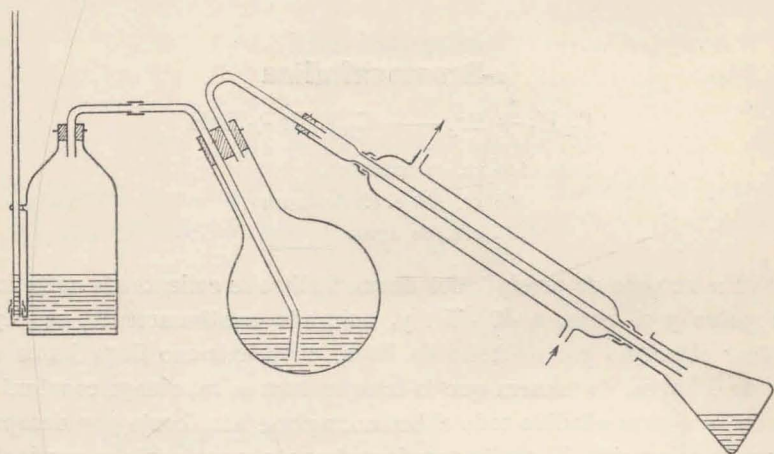


FIG. 27

las dos tensiones, de la substancia y del agua, a la misma temperatura. A la de ebullición, dicha suma es igual a la presión atmosférica y mayor que la tensión de cualquiera de los componentes, que de encontrarse solos no hervirían todavía. El punto de ebullición de estas mezclas es, por lo tanto, inferior al del componente más volátil.

Vemos, pues, que con la ayuda del vapor de agua podremos destilar substancias por debajo de su punto de ebullición. Esta propiedad, como la destilación al vacío, se aprovecha en los cuerpos sensibles al calor que hierven a elevada temperatura.

Tomando como ejemplo la destilación en corriente de vapor de agua del bromuro de etileno, se sabe que la mezcla hierve a una temperatura de 91°, a la presión de 760 mm. de mercurio. A esta temperatura el agua tiene una tensión de vapor de 546 mm., y el bromuro de etileno, de 214 mm. En la misma relación

están los volúmenes de ambos vapores, considerados a igual presión. Según la ley de Avogadro, podremos calcular la relación existente entre las cantidades de los dos cuerpos que destilan multiplicando por los respectivos pesos moleculares: 18 y 188. Pasan, pues, para una parte en peso de agua, cuatro de bromuro de etileno. Una relación análoga podría calcularse para cualquier substancia insoluble en el agua, conociendo su peso molecular y su tensión a la temperatura de destilación. En la práctica la predicción no puede ser exacta, pues no hay substancias totalmente insolubles, y a partir de la curva de tensiones de vapor-temperatura sólo puede calcularse la volatilidad con vapor de agua de un modo aproximado.

Manera de efectuar la destilación (fig. 27). El vapor de agua se toma de una conducción de vapor *ad hoc*, o bien se obtiene en una marmita con tubo de seguridad (para las variaciones de temperatura y presión). Como sea que las conducciones de vapor contienen siempre agua de condensación, se separará ésta mediante un frasco intermedio (separador de agua) (con pinzas de presión y tubos de entrada y salida para el vapor). Además, para impedir una condensación demasiado intensa del vapor de agua en el matraz espacioso e inclinado donde se destila, se calienta a baño maría.

Cuando se trate de pequeñas cantidades de substancia es ventajoso utilizar matraces de Claisen. El vapor de agua, que llega continuamente, arrastra la mezcla de vapores formada sobre la superficie del líquido a un refrigerante largo y de rápida corriente,

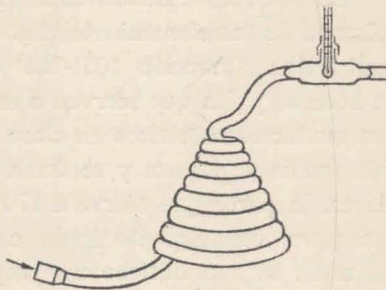


FIG. 28

para que pueda destilarse con una velocidad suficiente. Si el destilado pudiese solidificarse en el refrigerante, se impedirá que ocurra suspendiendo de vez en cuando la circulación del agua y haciendo pasar vapor por el manto, hasta que fundan los cristales adheridos. Una vez concluida la destilación (el destilado debe ser transparente) se abre la comunicación con la conducción de vapor para evitar que el líquido del matraz, retrocediendo, pueda invadirla.

Para las substancias con pequeña tensión de vapor se emplea frecuentemente vapor de agua sobrecalentado, que se obtiene haciendo circular vapor, lo más libre posible de agua de condensación, por una espiral de cobre calentada por un mechero. La temperatura del vapor se determina mediante un termómetro (fig. 28). En este caso, como es natural, el matraz de destilación debe calentarse en un baño de aceite, 20°-30° por encima de la temperatura del vapor, para impedir su condensación.

Cloruro de bencilo



100 gr. (115 c. c.) de tolueno.

El aparato es el usado para el clorobenceno, pero añadiendo un termómetro que llegue hasta el líquido. Para eliminar el exceso de cloro, si no se trabaja al aire libre, se hacen llegar los gases desprendidos a una disolución de hidróxido sódico, de la manera ya indicada en el bromobenceno. Calientese el tolueno hasta ebullición y pásese, a la luz solar, una rápida corriente de cloro seco. Cuando el contenido del matraz haya alcanzado una temperatura de 158° (lo que tarda en lograrse de una a seis horas, según el estado de la atmósfera) suspéndase la reacción.

El producto se destila en la vitrina para gases, usando una buena columna de fraccionamiento (fig. 33), pasando primeramente tolueno inalterado; la fracción 165°-185° contiene la mayor parte del cloruro de bencilo, y las que hierven a superior temperatura están formadas por productos más ricos en cloro (toluenos di- y triclorado). La porción media se separa y se fracciona dos veces con columna. Finalmente, la parte que hierve a 176°-180° consta de cloruro de bencilo casi puro, con algo de ácido clorhídrico. Por destilación al vacío (16 mm., 68°) se obtiene un preparado puro e incoloro, que hierve a 176°. Es lacrimógeno.

Experiencia. Calientense unas gotas de bromobenceno o cloruro de bencilo recién lavado con disolución alcohólica de nitrato de plata. ¡Diferencia! (v. pág. 46).

Destilación fraccionada

La destilación fraccionada se emplea para separar los componentes de una mezcla líquida. Si tenemos dos líquidos, *A* y *B*, de distinto punto de ebullición, y los mezclamos, la tensión de vapor de cada uno de ellos sobre la mezcla es, forzosamente, menor que la del líquido solo y puro. De ello podría esperarse la posibilidad de calcular la tensión de vapor de una mezcla por simple adición de las tensiones parciales de sus componentes. Sin embargo, esto, en general, no es posible, por desaparecer la proporcionalidad entre los valores de la tensión de vapor y la relación de los componentes en la mezcla, a causa de la influencia recíproca de los componentes.

El vapor de *B* es soluble en el líquido *A* y disminuye, por lo tanto, la tensión parcial de *B*, y lo mismo ocurre para el vapor de *A* y el líquido *B*. Del valor de estas solubilidades depende la marcha de la curva de las tensiones de vapor.

Podemos distinguir tres casos: 1.º Los vapores de *A* y de *B* son fácilmente solubles en el líquido *B* y en el *A*, respectivamente. Si tenemos una mezcla de 90 % de *A* y de 10 % de *B*, su tensión de vapor constará de la tensión parcial de 90 % de *A* (que será menor que la de *A* pura), y de la de 10 % de *B* que, debido a la fácil solubilidad del vapor *B*, tiene escasa influencia. Por lo tanto, la tensión de vapor de la mezcla estará por debajo de la correspondiente al componente *A* puro. Cosa análoga ocurrirá para la mezcla de 10 % de *A* y 90 % de *B*. La curva de tensión

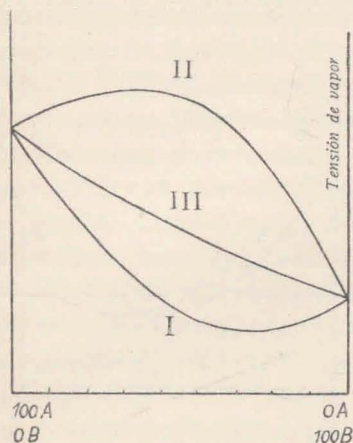


FIG. 29

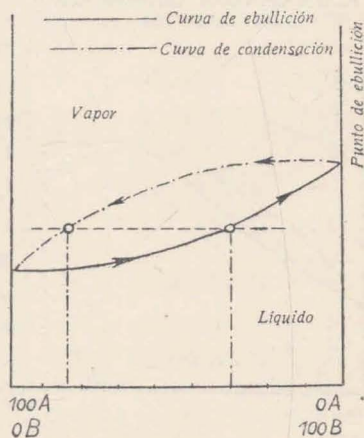


FIG. 30

nes de vapor tiene, pues, una forma análoga a la I (fig. 29), con un mínimo (y, por consiguiente, con un máximo de punto de ebullición).

2.º Los vapores de *A* y de *B* son poco solubles en los líquidos *B* y *A*, respectivamente. Para la mezcla de 90 % de *A* y 10 % de *B* se obtendrá una tensión de vapor superior a la del componente *A* puro, y lo mismo para la de 10 % de *A* y 90 % de *B*. Y en la serie de mezclas obtendremos la curva II, con un máximo de tensión de vapor (y, consiguientemente, un mínimo de punto de ebullición).

3.º El vapor de *A* es poco soluble en el líquido *B* y el vapor de *B* lo es mucho en el líquido *A*. En la serie de mezclas la tensión de vapor disminuye continuamente, y el punto de ebullición aumenta también de modo continuo (curva III).

Al pretender analizar más detenidamente estos tres tipos de curvas de tensión de vapor y de punto de ebullición, tengamos constantemente presente que el líquido más volátil, o de menor punto de ebullición, se acumula siempre en la fase vapor. En el ejemplo de la figura 30 hay, para una determinada temperatura, más compuesto *A* fácilmente volátil y menos *B*, más fijo, en la fase vapor que en la fase líquida. Con las composiciones del vapor, en los puntos de ebullición de todas las mezclas líquidas *A B*, se forma la llamada curva de condensación. Las abscisas de los puntos de intersección de una línea horizontal, con las dos curvas de condensación y de ebullición, dan las composiciones de la fase vapor y de la

fase líquida, respectivamente, a la temperatura en que la última hierve. Aplicando la misma consideración a la fase vapor una vez condensada (destilado), se ve que una nueva destilación nos dará un nuevo condensado, más rico en *A* otra vez, mientras el líquido que queda en el matraz va concentrándose en *B*, y así sucesivamente; refiriéndonos de nuevo a la figura, los destilados van bajando a lo largo de la curva de condensación, mientras las porciones no destiladas van subiendo la curva de puntos de ebullición. En el caso, pues, que representa la curva III de la figura 29, se obtienen, finalmente, por repetidas destilaciones, *A* y *B* puros, sea cual fuere la composición de la mezcla que empezó a destilarse (ejemplo: acetona-agua). Por lo tanto, una mezcla de líquidos cuya curva de ebullición no posea un máximo ni un mínimo, podrá descomponerse en sus componentes por destilación fraccionada.

Si se hace el estudio de la curva de condensación de una mezcla, cuyas tensiones de vapor corresponden a la curva I de la figura 29, con un máximo en

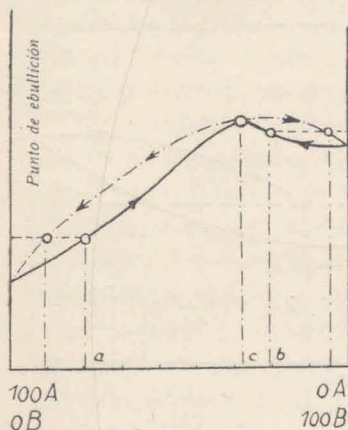


FIG. 31

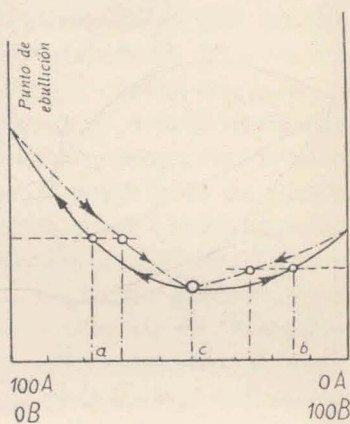


FIG. 32

los puntos de ebullición, se ve fácilmente (fig. 31): si se destila fraccionada y repetidamente una mezcla de composición *a*, podrá desdoblarse, a lo más, en sustancia *A* pura (en el destilado) y en un residuo, cuya composición es la correspondiente al punto de ebullición máximo. Si se partiese de una composición *b*, se llegaría a la sustancia *B* pura (en el destilado) y un residuo de composición idéntico al obtenido antes. Con la composición *c* pasa todo el líquido a la temperatura de ebullición máxima sin variar la composición (ejemplo: agua-ácido fórmico).

Cuando la curva de tensiones de vapor tiene un máximo (II, pág. 29), vemos (fig. 32): para la composición *a*, el destilado puede llegar a ser la mezcla de punto de ebullición mínimo, el residuo *A* pura. Composición *b*; destilado, la misma mezcla del caso anterior; residuo, *B* pura. Composición *c*; pasa la mezcla inalterada, a temperatura constante, que es la del mínimo citado (ejemplo: agua-alcohol).

En los dos últimos casos es tan sólo posible separar puro uno de los componentes en exceso, bien como destilado, bien como residuo. El otro queda formando parte de una mezcla que hierve a temperatura constante.

Las mezclas de líquidos pueden en general separarse por destilación, tan sólo cuando las dos fases vapor y líquido en equilibrio tengan

composición distinta, lo que ocurre únicamente cuando los puntos de ebullición de los componentes se encuentran lo suficientemente separados y son, por lo tanto, bastante distintas sus tensiones de vapor parciales para una determinada temperatura. *Las mezclas en las cuales la diferencia entre los puntos de ebullición de los componentes sea tan sólo de 5-10° no son, prácticamente, separables.*

Manera de efectuar la destilación fraccionada. Si destilamos una mezcla de dos líquidos, *A* y *B*, que hierven a 90 y 150°, respectivamente, el líquido *A* destilará más en las primeras porciones, mientras el *B* se acumulará en las altas. Para facilitar su separación dividiremos en tres porciones el intervalo de 60° que media entre sus puntos de ebullición: 1.^a, de 90-110°; 2.^a, de 110-130°, y 3.^a, de 130-150°, obteniendo, por lo tanto, tres fracciones. Destílese otra vez la primera, hasta que el termómetro marque de nuevo 110°; añádase al residuo que queda la porción que pasó a 110-130° y vuelva a destilarse hasta alcanzar los 110°, recogiendo el condensado en el mismo colector de la destilación anterior; sustitúyase éste por un segundo colector y destílese hasta 130°. Añádase al residuo la fracción 130°-150° y sin cambiar el colector recójase hasta 130°. Finalmente, se guarda aparte lo que pasa por encima de 130°. Repitiendo con frecuencia este proceso (si es necesario entre límites más estrechos, de temperatura) la fracción media va siendo cada vez menor, y se llega finalmente a una separación casi completa de los dos componentes.

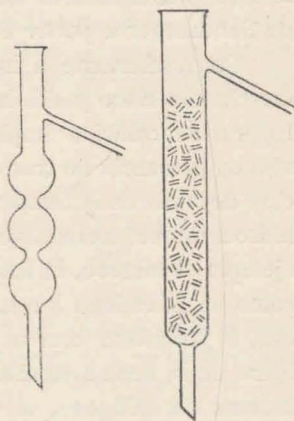


Fig. 33

Columnas de fraccionamiento. La destilación fraccionada lenta de por sí puede acelerarse mucho por el empleo de las columnas de fraccionamiento. En la industria se usan de metal, que se llenan con diversas sustancias; las del laboratorio son de vidrio. La mejor y más sencilla es la propuesta por Hempel, que se llena con pequeños anillos de vidrio hasta los dos tercios (fig. 33) ⁽¹⁾. Los aparatos de bolas, mucho menos eficientes, se emplean aún con frecuencia. Las perlas de vidrio, usadas también para llenar las columnas, no son aconsejables, por dificultar el escurrimiento del líquido condensado provocando un anegamiento del aparato. En las mezclas de elevado punto de ebullición debe protegerse la columna con un revestimiento aislante (papel amianto), para impedir una irradiación calorífica demasiado intensa.

⁽¹⁾ La casa Dr. F. Raschig, de Ludwigshafen en el Rhin, proporciona a los laboratorios anillos de vidrio desde el tamaño 0,6 × 0,6 cm. hasta 1,5 × 1,5 cm.

Los vapores del líquido se condensan a lo largo de la caída de temperatura que hay en la columna, pero son calentados de nuevo por la corriente de vapor, evaporándose otra vez las partes más volátiles, mientras refluyen las más fijas. Se realizan, por lo tanto, destilaciones fraccionadas de un modo continuo.

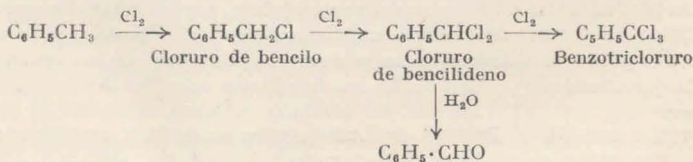
Como se comprende, la actividad de una columna depende, esencialmente, de la magnitud de la superficie de contacto entre el vapor y el líquido, para un reflujo lo más pequeño posible. La actividad de los anillos Raschig se explica por satisfacer estas condiciones.

Generalidades

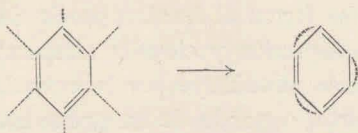
Los compuestos aromáticos halogenados pueden obtenerse por sustitución del hidrógeno de los hidrocarburos por los halógenos (sustitución directa). Obtiénense también haciendo actuar los haluros de fósforo (véase haluros de alcohilo) sobre los fenoles y por la reacción de Sandmeyer a partir de las aminas aromáticas (véase pág. 155).

Contrariamente a lo que ocurre en la serie alifática, la acción directa del cloro y del bromo sobre los hidrocarburos aromáticos da lugar a la formación limpia de productos de sustitución en el núcleo, tan sólo en presencia de transportadores de halógeno. El grado de sustitución depende de la temperatura y de la duración de la reacción. En los hidrocarburos aromáticos con cadenas laterales alifáticas, como por ejemplo el tolueno, la sustitución puede tener lugar tanto en el núcleo como en la cadena lateral. Eligiendo condiciones adecuadas se obtendrá, a voluntad, una u otra sustitución. A temperatura moderada, fuera de la acción directa de la luz solar y en presencia de transportadores de halógeno, se verifica la sustitución en el núcleo (tolueno-clorotolueno). Si se trabaja, en cambio, a la luz solar a mayor temperatura y en ausencia de dichos transportadores (catalizadores), la velocidad de sustitución por el halógeno es mucho mayor en la cadena lateral que en el núcleo.

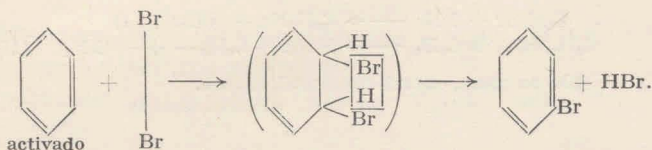
La sustitución en la cadena lateral tiene lugar según las leyes de formación de los haluros alcohólicos; así, sometiendo el tolueno a la acción del cloro, pueden formarse productos mono-, di- y tri-clorados, que son el cloruro de bencilo, el cloruro de bencilideno y el benzotri-cloruro, respectivamente. (Saponificando con cal el cloruro de bencilideno se obtiene el benzaldehido industrial)



Para tener idea acerca del « carácter aromático » del benceno, apliquemos la teoría de las valencias parciales de Thiele, considerándolo como un sistema conjugado de tres dobles enlaces. Sus seis valencias parciales se saturan entre sí, de tal modo, que los seis átomos de carbono del anillo se hallan unidos uniformemente. No es posible la representación exacta de este esquema mediante una fórmula.

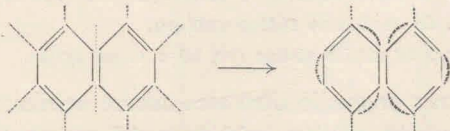


Para que en este sistema uniformado tenga lugar una reacción, es preciso destruir su equilibrio, dejando al descubierto la no saturación latente del benceno. Esto hacen los transportadores de halógeno, como son el hierro, el aluminio y la piridina, que reaccionan con los halógenos formando, por ejemplo, FeBr_3 , AlBr_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{Br}_2$. Estos compuestos se unen a los hidrocarburos aromáticos, dando combinaciones moleculares y modificando la ordenación electrónica nuclear. El hidrocarburo, activado en la combinación, atrae hacia sí el halógeno, quedando el transportador otra vez en libertad. (Reacciones por etapas, en la catalisis, pág. 75.) La reacción del halógeno con el hidrocarburo marcha entonces según el esquema dado para las olefinas.



El producto de adición del bromo es inestable en las condiciones de la halogenación (por lo que no puede obtenerse experimentalmente) y tiende al estado de equilibrio del benceno por separación de ácido bromhídrico. Este esquema de sustitución en el núcleo aromático, en dos fases, la primera de adición, la segunda de separación, es de aplicación general.

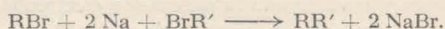
La mayor capacidad de reacción del nafteno (naftalina) respecto del benceno se explica por el hecho de poseer el carácter no saturado más pronunciado, a causa de la alteración en el equilibrio de las afinidades residuales.



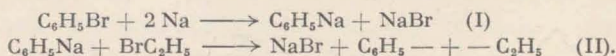
La capacidad de reacción de los derivados halogenados (en la cadena o en el núcleo) de los compuestos aromáticos es muy diversa. El halógeno de la cadena lateral es todavía más reaccionable que el de los haluros alcohólicos. La poca solidez del halógeno en el cloruro de bencilo se explica admitiendo que el radical fenilo exige mayor cantidad de valencia del carbón que el hidrógeno en el cloruro de metilo. De un modo contrario, los halógenos se unen a los núcleos aro-

máticos no saturados muy fuertemente (experiencia de la pág. 40), lo que explica su difícil reaccionabilidad. Por ejemplo, la sustitución del halógeno por un hidroxilo, tan fácil de realizar en la serie alifática, se obtiene aquí tan sólo con el empleo de muy enérgicas condiciones de reacción (se forma el fenol, a partir del clorobenceno, por la acción de NaOH, a presión y elevada temperatura). La solidez de unión de los halógenos disminuye por la entrada de un grupo carboxilo en posición orto, o por la de un grupo nitro en posición orto, o para (véase pág. 55).

Creemos indicado ocuparnos en este lugar de la unión de los radicales alcoholo y arilo por la acción del sodio metálico sobre los compuestos halogenados correspondientes (Wurtz-Fittig). De un modo esquemático, el sodio, apoderándose del halógeno, origina la unión de los dos radicales.



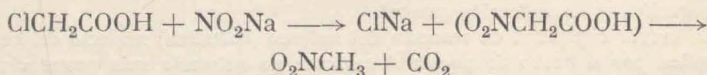
Conócense las fases de la reacción. En la formación de etilbenceno, a partir del bromobenceno y del bromuro de etilo, originase, primeramente, sodio-fenilo (I), que luego reacciona con el bromuro de etilo, dando dos radicales libres intermedios (II).



El fenilo y el etilo se unen, obteniéndose etilbenceno.

Compuestos nitrados alifáticos

Nitrometano



50 gr. de ácido monocloroacético (en 100 c. c. de agua),

30 gr. de carbonato sódico anhidro,

36,5 gr. de nitrito sódico (en 50 c. c. de agua).

En un matraz de medio litro alcalinízese debilmente el ácido monocloroacético por la adición cuidadosa del carbonato sódico (fenolftaleína) y agréguese la disolución de nitrito. Únase luego el matraz con un refrigerante descendente (fig. 3), atravesando el tapón con un termómetro, que se introduzca en el líquido. Calentando cuidadosamente sobre tela metálica, prodúcense hacia los 80° las primeras burbujas de anhídrido carbónico, alejando entonces la llama. Si la reacción cesa, se calentará cuidadosamente hasta 85°. La descomposición del nitroacetato sódico a esta temperatura es tan intensa, que

la reacción prosigue sin ulterior calefacción. Pasan agua y nitrometano mientras la temperatura asciende lentamente a los 100°. Después se volverá a calentar durante unos diez minutos, hasta que el termómetro señale los 110°.

El nitrometano destilado (capa inferior) se separa mediante un embudo de decantación. La capa superior, saturada con sal común finamente pulverizada, permite obtener por destilación algo más de nitrometano. Deséquese con cloruro cálcico y purifíquese por destilación; el nitrometano pasa a 98-101°. Rendimiento: 10-12 gr.

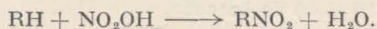
Líquido incoloro, de olor no desagradable. Punto de ebullición: 101°.

Experiencia. Disuélvase $\frac{1}{2}$ c. c. de nitrometano en 1 c. c. de solución 2 N de sosa cáustica y caliéntese (coloración amarilla). Añadiendo unas gotas de disolución de cloruro férrico se separa el hidróxido del mismo metal. Déjese enfriar y añádase con cuidado y gota a gota ácido clorhídrico diluido. ¡Coloración rojo de sangre! (Véase pág. 132).

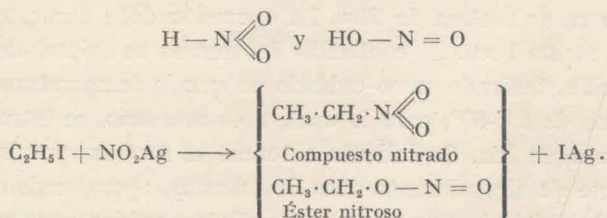
Generalidades

Los compuestos nitrados alifáticos pueden obtenerse, principalmente, por los métodos siguientes:

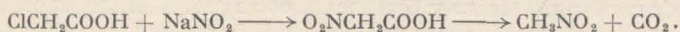
Haciendo actuar ácido nítrico diluido sobre las parafinas (Konowalow):



Prodúcense también a partir de los compuestos halogenados y los nitritos (Ag, Na), obteniéndose como productos secundarios los ésteres del ácido nitroso, por reaccionar los nitritos según las dos formas tautómeras del ácido nitroso.

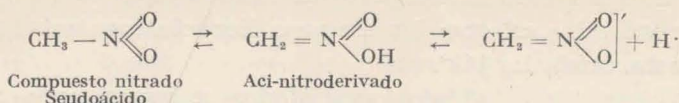


El nitrometano se obtiene por la reacción entre el ácido monocloroacético y el nitrito sódico, descubierta por Kolbe. Primeramente se forma ácido nitroacético, que pasa luego a nitrometano, con desprendimiento de anhídrido carbónico:



A pesar de ser un compuesto neutro, el nitrometano se disuelve lentamente en los álcalis, lo que se explica por la existencia de un equilibrio entre el compuesto nitrado verdadero y su forma isómera de carácter ácido (equilibrio isomé-

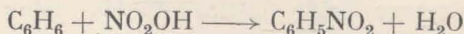
rico entre nitroderivado y aci-nitroderivado). Al compuesto nitrado verdadero se le llama pseudo-(ψ)-ácido, a causa de su relación con la forma ácida.



Este equilibrio está desplazado del lado del seudoácido, siendo muchas veces imposible de reconocer la forma aci-. En presencia de un álcali reacciona ésta, formando sal, se rompe el equilibrio, se transforma en forma aci- nueva cantidad de nitroderivado, y así sucesivamente hasta que ha pasado todo al estado de sal. Poniendo en libertad por acidulación la forma ácida, el fenómeno tiene lugar en sentido contrario hasta restablecerse de nuevo el equilibrio. En algunos casos de pequeña velocidad de transformación, puédense aislar las dos formas: ácida y seudoácida (fenilnitrometano). Como la solubilidad de los compuestos nitrados en los álcalis va unida a su capacidad de transformación en forma ácida, se comprende que las combinaciones nitradas terciarias no formen sales. (Acerca de la desmotropia, véase página 132.)

Compuestos nitrados aromáticos

Nitrobenceno



100 gr. (116 c. c.) de benceno,

160 gr. (120 c. c.) de ácido nítrico concentrado (D = 1,4),

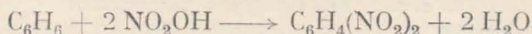
240 gr. (120 c. c.) de ácido sulfúrico concentrado.

Júntense, lentamente y agitando, los ácidos nítrico y sulfúrico y déjese enfriar. Una vez la mezcla a la temperatura ambiente, se dejará caer en pequeñas porciones, por un embudo de gotas, sobre el benceno, contenido en un matraz de litro. La operación debe durar, aproximadamente, media hora. El contenido del matraz se agitará después de cada adición, teniendo sumo cuidado en que la temperatura no suba por encima de 50°-60°, para lo cual, si es necesario, se introducirá el matraz en agua fría. Se calienta entonces el matraz, provisto de un refrigerante de aire, durante unos 30 minutos, aproximadamente, en baño maría, agitándolo frecuentemente. Déjese enfriar y sepárese en un embudo de decantación el nitrobenceno amarillo, que sobrenada, de la mezcla ácida. Se lava sucesivamente con agua, disolución diluída de carbonato sódico y finalmente con agua. El nitrobenceno constituye ahora la capa inferior; sepárese y caliéntese con unos pedacitos de cloruro cálcico, hasta dar un líquido transparente. Destílese fraccionadamente, con refrigerante de aire. Pasa primero benceno inalterado, en

pequeña cantidad, y luego, entre 204°-207°, el nitrobenzeno. El residuo, de color castaño, contiene metadinitrobenzeno. Rendimiento : 120 gr.

El nitrobenzeno es ligeramente amarillo, huele a almendras amargas y es venenoso. Punto de ebullición : 206°-207°.

m-Dinitrobenzeno



30 gr. de nitrobenzeno,

35 gr. (24 c. c.) de ácido nítrico fumante (D = 1,5),

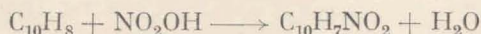
35 gr. (20 c. c.) de ácido sulfúrico concentrado.

Añádase el nitrobenzeno a la mezcla de los ácidos, en pequeñas porciones, de 5 c. c. aprox. (vitrina). El matraz, provisto de refrigerante de aire, se calienta durante media hora en baño maría, agítandolo continuamente. Sométase a la prueba de diluir un poco de líquido con agua, en un tubo de ensayo ; el dinitrobenzeno debe precipitarse en forma de masa cristalina, ligeramente amarillenta. Si esto no ocurre se seguirá calentando.

Viértase en chorro delgado y agitando, el contenido del matraz, aún caliente, en agua fría. El dinitrobenzeno precipitado se filtra y se escurre al vacío, se lava bien con agua y se deja secar al aire sobre papel de filtro. Rendimiento casi cuantitativo. (El producto bruto sirve como punto de partida para la síntesis de la nitroanilina.)

El dinitrobenzeno puede purificarse por recristalización en alcohol, obteniéndose largas agujas incoloras que funden a 90°.

α -Nitronaftaleno

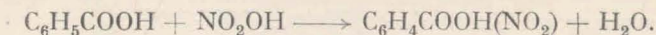


50 gr. de naftaleno,

250 c. c. de ácido nítrico concentrado (D = 1,33).

Introdúzcase el naftaleno, finamente pulverizado, en el ácido nítrico, y déjese tres días a la temperatura de la habitación. Dítiyase luego con medio litro de agua, filtrese al vacío, lávese con agua y déjese secar. Las posibles impurezas de productos dinitrados se eliminan tratando con 50 c. c. de sulfuro de carbono, que disuélvase solamente al derivado mononitrado. Evapórese el sulfuro de carbono y recristálcese el residuo en 50 c. c. de alcohol metílico. Rendimiento : 51 gr. Agujas amarillas que funden a 61°.

Ácido m-nitrobenzoico

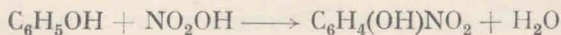


20 gr. de ácido benzoico,
40 gr. de nitrato potásico,
50 c. c. de ácido sulfúrico concentrado.

Caliéntese el ácido sulfúrico a 70° en un vaso de precipitados, retírese la llama, agréguese, agitando, la mezcla del ácido benzoico y del nitrato potásico pulverizados ambos, de manera que la temperatura no suba por encima de los 80°. Cuando ya se haya añadido toda la mezcla, caliéntese hasta 90°, y manténgase a esta temperatura, agitando siempre, hasta que el ácido nitrado se acumule en la superficie formando una capa oleosa. Al enfriar se solidifica todo el contenido y se separa la parte superior del pan de cristales (ácido nitrobenzoico) de la inferior, constituida por bisulfato potásico y ácido sulfúrico.

Lávese el producto impuro con agua y elimínese el ácido benzoico, por destilación en corriente de vapor de agua, que se interrumpe cuando el líquido destila claro. El residuo se alcaliniza ligeramente con una disolución hirviente de 50 gr. de hidrato bórico. Añádase 1 litro de agua, caliéntese hasta completa disolución haciendo llegar vapor de agua y fíltrese la disolución en caliente (embudo de agua caliente). Al enfriarse se separa la sal bórica del ácido m-nitrobenzoico, en agujas, que se filtrarán al vacío. Se descompone la sal, finamente pulverizada, por ebullición con ácido clorhídrico diluido en caliente; fíltrese el ácido separado, una vez frío, al vacío, lávese con agua y cristalícese en ella. Rendimiento: 15 gr. Agujas o tablas incoloras, que funden a 141°.

Orto y paranitrofenol



50 gr. de fenol (en 5 c. c. de agua),
300 gr. de ácido nítrico (D = 1,11).

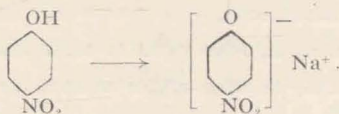
Fúndanse el fenol con el agua y échese la mezcla, lentamente y agitando, sobre el ácido nítrico. La temperatura debe mantenerse a 20-30° por refrigeración con agua. Déjese de tres a cinco horas, agitando de vez en cuando, y decántese el ácido del aceite formado,

que se lava con agua repetidas veces. El residuo se destila en corriente de vapor de agua, hasta que no haya más arrastre. Si el ortonitrofenol obturase el refrigerante, se interrumpe por cierto tiempo la corriente de agua. El producto de la destilación, cuajado en cristales amarillos, se prensa y se deja secar. Rendimiento : 18-23 gr. Para recrystalizarlo disuélvase en alcohol metílico en caliente y añádase agua hasta enturbiamiento. Al enfriarse se separan prismas, que funden a 45°.

Para obtener el derivado para, hiérvase el residuo, que queda en el matraz de destilación, con 350 c. c. de solución 2 N de sosa cáustica y algo de carbón animal. Filtrese, evapórese hasta 150 c. c. y añádanse 30 c. c. de sosa cáustica al 30 %. Una vez fría, filtrese al vacío la sal sódica separada del p-nitrofenol, y lávese con sosa cáustica al 10 %. La sal se descompone en caliente con ácido clorhídrico diluido, y el nitrofenol de aspecto oleoso, que se separa, se solidifica al enfriar y se recrystaliza en agua caliente acidulada. Rendimiento : 6-8 gr. Agujas grandes, incoloras, que funden a 114°.

Experiencia. Mézclese solución alcohólica de orto o paranitrofenol con unas gotas de potasa cáustica : aparecerá una coloración anaranjada o amarilla, respectivamente.

El aumento de color, de amarillo a anaranjado, al formarse la sal del o-nitrofenol, y el análogo, de incoloro a amarillo en el compuesto p-, se debe a la ionización consiguiente (acción batocroma).



Trinitrofenol (ácido pícrico)



25 gr. de fenol,

125 gr. (68 c. c.) de ácido sulfúrico concentrado,

100 gr. (70 c. c.) de ácido nítrico concentrado (D = 1,4).

Calientense el fenol y el ácido sulfúrico en una cápsula de porcelana, al baño maría, hasta formación de una disolución clara de ácido fenolsulfónico (aproximadamente, media hora). Lévese la mezcla enfriada a un matraz de litro en el que se encuentran 100 c. c. de agua y añádanse lentamente y agitando 50 c. c. de ácido nítrico (mediante un embudo de gotas). La solución toma un color rojo oscuro, sube la temperatura y prodúcense vapores rojos (vitrina). Añádanse los 20 c. c.

restantes de ácido nítrico y caliéntese la mezcla en baño maría, durante una a dos horas.

Después del enfriamiento se separa el ácido pícrico formando una masa cristalina, amarilla. Dilúyase con agua, fíltrese al vacío y lávese con agua fría. El ácido pícrico se purifica por recrystalización en alcohol al 50 %. Rendimiento : 28 gr. Si el ácido está bien puro, se forman cristales casi incoloros de gusto amargo (al que debe su nombre). Punto de fusión : 122°.

El ácido pícrico, y sobre todo el trinitrotoluol, úsanse como explosivos. Su descomposición se inicia mediante *detonadores* (nitruro de plomo o fulminato de mercurio), y continúa después con gran poder rompiente.

Experiencia. Añádanse a unos centímetros cúbicos de disolución acuosa de ácido pícrico, otros de amoníaco concentrado. Precipita el picrato amónico, poco soluble. Muy explosivo. ¡ No aislarlo !

Disuélvanse 0,5 gr. de naftalina y 1 gr. de ácido pícrico en 25 c. c. de alcohol hirviente. Al enfriar cristaliza el picrato de naftalina. Punto de fusión : 150,5°.

A. 1-cloro-2,4-dinitrobenceno



28 gr. de clorobenceno,

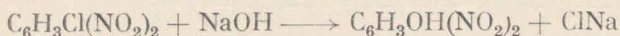
112 gr. (61 c. c.) de ácido sulfúrico concentrado,

55 gr. (40 c. c.) de ácido nítrico concentrado (D = 1,4).

Mézclase en un matraz el clorobenceno con la mitad aproximadamente del ácido sulfúrico y caliéntese en baño maría agitando mecánicamente. El resto de ácido sulfúrico, que se habrá mezclado con el ácido nítrico, se añade lentamente y por pequeñas porciones, de manera que la temperatura no suba por encima de los 100°. Cuando ya se haya añadido toda la mezcla, caliéntese el matraz, agitando siempre, en baño de agua, durante una hora, y luego, otra hora más, a 120° en baño de aceite. Viértase el líquido, agitando, sobre hielo machacado. Fíltrese el clorodinitrobenceno al vacío, lávese bien con agua y déjese secar. Rendimiento : 38-40 gr. Para la obtención de dinitrofenol se usa el producto impuro.

Por recrystalización en alcohol se obtiene clorodinitrobenceno puro e incoloro, que funde a 52°-53°.

B. Dinitrofenol



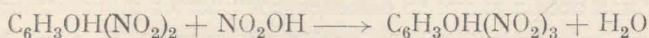
25 gr. de clorodinitrobenzeno impuro,

13 gr. de hidróxido sódico (en 500 c. c. de agua).

Calientese en un matraz la mezcla de clorodinitrobenzeno y sosa cáustica hasta formación de una disolución amarilla clara (una hora y media). Filtrese en caliente y acidúlese con ácido clorhídrico. Una vez frío, filtrese al vacío el dinitrofenol separado, lávese con agua y déjese secar. Rendimiento: 18-20 gr. El producto impuro se usa para obtener ácido pícrico.

Recristalizando en alcohol se obtienen unas hojitas ligeramente amarillas, que funden a 114°.

C. Trinitrofenol (ácido pícrico)



15 gr. de dinitrofenol,

30 c. c. de ácido sulfúrico concentrado,

4,2 c. c. de ácido nítrico fumante (D = 1,5).

Mézclense en un vaso de precipitados el dinitrofenol bruto y el ácido sulfúrico y añádase el ácido nítrico, agitando continuamente. La reacción empieza rápidamente con desprendimiento de calor. Déjese enfriar y échese la mezcla en 300 c. c. de agua; filtrense los cristales amarillos, lávese con agua y déjense secar. Rendimiento: 20-22 gr., aproximadamente.

Si se recristaliza en alcohol al 50 % se obtiene ácido pícrico puro, que funde a 122°.

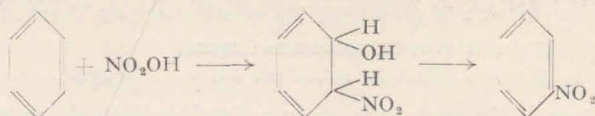
Generalidades

En la obtención de los compuestos nitrados aromáticos tiene tan sólo importancia práctica el método de nitración de los hidrocarburos aromáticos (o de sus derivados halogenados, sulfonados, etc.), variando convenientemente la temperatura, concentración y tiempo de acción de la mezcla nitrante. La nitración se produce según la igualdad bruta

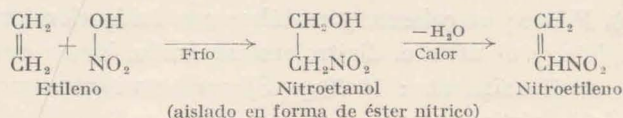


El agua de reacción, que diluye el ácido nítrico y disminuye, por lo tanto, su acción nitrante, se elimina añadiendo ácido sulfúrico concentrado. (De aquí el uso de la mezcla nitro-sulfúrica: mezcla nitrante.)

También aquí la sustitución del hidrógeno aromático por el grupo nitro hay que concebirla como el resultado de una adición previa del ácido nítrico a un doble enlace activado, seguida de una separación de agua :

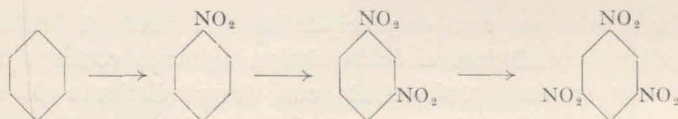


Una reacción análoga tiene lugar al nitrar las olefinas (Wieland) :

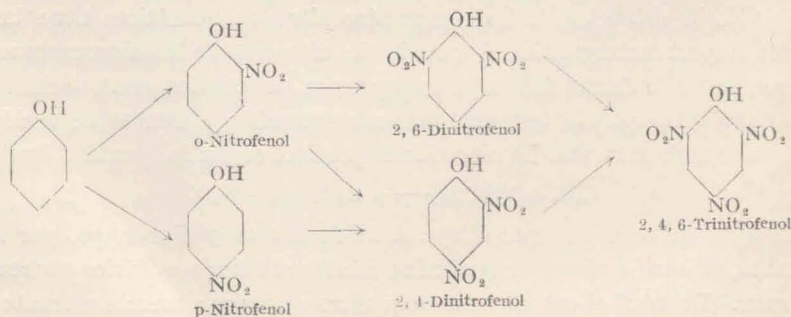


En el caso del etileno, el producto de adición formado a temperatura suave da lugar, al calentarlo, al de sustitución con desprendimiento de agua. En las condiciones en que se obtiene el nitrobenzeno, es mayor la velocidad de descomposición del producto de adición que la de su formación, y no es posible, por lo tanto, aislarlo.

Por una acción suave se obtienen compuestos mononitrados, y si es más violenta (calentamiento, acción prolongada), di y trinitrocompuestos. Así, por ejemplo, partiendo del benceno se forman el nitro y el dinitrobenzeno, muy difícilmente el trinitrobenzeno.



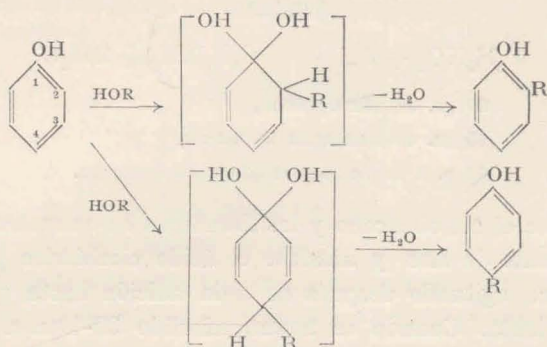
La entrada del grupo NO_2 en la molécula de los fenoles y de las aminas aromáticas es mucho más fácil (véanse fenol y anilina). Así, en el fenol basta la acción del ácido nítrico diluido para convertirlo en orto y paranitrofenol. Una nitración ulterior produce, pasando por los dos dinitrofenoles isómeros, el trinitrofenol (ácido picrico).



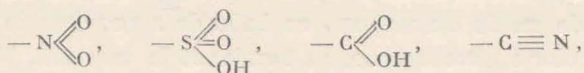
La entrada de varios elementos de sustitución en la molécula del benceno tiene lugar, según leyes condicionadas, en último extremo, por el reparto electrónico en los sustituyentes y en el núcleo aromático. Para nuestro fin, basta formular estas leyes del modo siguiente: Si en la molécula del benceno se encuentra ya un radical sustituyente, la posición en que entre otro nuevo depende principalmente de la naturaleza de aquél. En cambio, las proporciones relativas de los productos formados están en relación con la naturaleza del segundo radical. A estos efectos se dividen los radicales, según su comportamiento, en radicales de primero y de segundo orden.

Son de primer orden los grupos hidroxilo (CH_2O ; CH_3COO) amino (CH_3NH ; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$; $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}$), halógenos y alcoholes que orientan preferentemente (al nuevo radical) en las posiciones orto y para.

La posibilidad de adición de una molécula sustituyente al enlace 1-2 y al sistema conjugado 1-4 del núcleo bencénico nos explica la aparición simultánea de los productos de sustitución orto y para.



Son sustituyentes de segundo orden los grupos no saturados, como

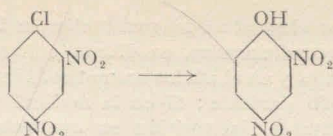


que dirigen los nuevos sustituyentes (orientar) en posición meta.

En realidad, tienen lugar en los dos grupos, simultáneamente, sustituciones en orto, meta y para; pero la velocidad de formación de las en orto y para es, en los sustituyentes de primer orden, mayor que las en meta, ocurriendo lo contrario cuando los sustituyentes son de segundo orden, o sea que la concurrencia de diversas velocidades de reacción influye sobre la composición de la mezcla que resulta de la reacción.

Los compuestos nitrados aromáticos son cuerpos neutros, de olor característico, y su importancia estriba en una materia prima fácilmente accesible para la obtención de las aminas aromáticas.

Si en los compuestos halogenados entran grupos NO_2 en posición orto o para respecto al halógeno, éste adquiere reaccionabilidad análoga a los derivados halogenados alifáticos (pág. 24). Así, por ejemplo, tratando por los álcalis el 2-4 dinitroclorobenceno se obtiene el 2-4-dinitrofenol:



y sometiendo el p-nitroclorobenceno a la acción del amoníaco, prodúcese p-nitroanilina. El 2-4-6-trinitroclorobenceno (cloruro de picrilo) se comporta como un cloruro de ácido.

Reducción de los compuestos nitrados a aminas

Anilina



60 gr. de nitrobenzeno,

95 gr. de limaduras de hierro,

280 c. c. de ácido clorhídrico concentrado.

Mézclense el nitrobenzeno y las limaduras en un matraz de litro, con refrigerante de aire, y añádase el ácido clorhídrico por porciones de 1 c. c., agitando después de cada adición hasta que cese la reacción violenta. Cuando se hayan añadido 30-40 c. c. de ácido, puede agregarse ya por porciones de 20-30 c. c. Si la reacción se verificase con excesiva violencia, se enfriará con agua. Calientese al final aún de media a una hora, en baño de agua. Cuando ya no se perciba el olor a nitrobenzeno, ha terminado la reacción.

Alcalinícese entonces cuidadosamente, en un matraz de unos dos litros, con sosa o potasa cáustica comercial concentrada y destílese la anilina en corriente de vapor de agua, hasta que el líquido pase bien claro. Se añadirán 10 gr. de sal común, en polvo fino, por cada 50 c. c. de destilado, y después de algún reposo en embudo de decantación, se separa la anilina y se extrae la capa acuosa con éter. La disolución etérea se juntará a la anilina y se desecará con sosa cáustica sólida. Destílese el éter, mézclase la anilina que queda como residuo, con polvo de cinc, y destílese a fuego desnudo y con refrigerante de aire, recogiendo a 182°-184°. Rendimiento casi cuantitativo.

La anilina es un líquido incoloro, muy refringente, que hierve a 182° y que pardea si se conserva a la luz. Sus vapores son muy tóxicos.

Experiencias. Véase clorhidrato de anilina en la página 61. Experimentese la reacción de una disolución acuosa de sal de anilina. ¡ Hidrólisis !

Reconocimiento de la anilina en forma de acetanilida, a partir del cloruro de acetilo o del anhídrido acético y anilina (pág. 76). Recrystalizarla en agua caliente. Punto de fusión : 112°.

Transformación análoga a benzanilida, con cloruro de benzoilo. Recrystalizarla en alcohol al 50 %. Punto de fusión : 160°.

Mézclase 1 c. c. de anilina con 1 c. c. de benzaldehído, y caliéntese hasta reacción. El líquido se solidifica, al enfriarse, dando benciliden-anilina (base de Schiff).

Agítese 1 c. c. de anilina con 10 c. c. de agua y decántese. Al agua de anilina se añade agua de bromo hasta coloración amarilla permanente. Se separa tribromoanilina. Punto de fusión : 116°.

Dilúyase 1 c. c. de agua de anilina en 10 c. c. de agua y añádanse 5 c. c. de una solución filtrada de cloruro de cal. Coloración violeta, característica de la anilina libre. (Reacción de Runge. Reconocimiento del benceno por paso sucesivo a nitrobenzeno y a anilina.)

α -Naftilamina



25 gr. de α -nitronaftalina en 100 c. c. de alcohol,

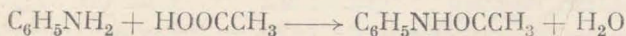
60 c. c. de ácido clorhídrico concentrado,

35 gr. de granalla de cinc.

Disuélvase la nitronaftalina en alcohol, en un matraz, añádase el ácido clorhídrico, caliéntese ligeramente, y añádase luego, lentamente, el cinc. Una vez terminada la reacción se filtrará en caliente para separar el exceso de cinc. Después de enfriado el líquido, cristaliza el clorhidrato de naftilamina. Filtrese al vacío y lávese con alcohol. Rendimiento : 21 gr.

Para obtener la base libre disuélvase el clorhidrato en agua caliente y añádase sosa o potasa concentrada. La naftilamina se separa ; extráigase, una vez fría la mezcla, con éter y evaporado éste, obténgase la base.

Acetanilida



50 gr. de anilina recién destilada,

70 c. c. de ácido acético glacial.

Véase el aparato para la obtención de la acetamida en la página 79. La mezcla de las dos substancias reaccionantes se calienta durante media hora a 115°-118° y luego a ebullición (plato poroso), destilando lentamente agua y ácido acético. La temperatura en el

extremo superior de la columna de destilación fraccionada debe ser de 103°-105°. Cuando el contenido del matraz alcance los 295° se separa la columna (destilado : unos 45 c. c.), se deja enfriar algo el residuo y se vierte sobre mucha agua. Filtrese al vacío, disuélvase en alcohol caliente, hiérvase con algo de carbón animal, filtrese y precipítese la anilida con agua. Laminillas incoloras que funden a 112°. Rendimiento : 60-70 gr.

p-Nitroacetanilida



25 gr. de acetanilida,

25 c. c. de ácido acético glacial,

50 c. c. de ácido sulfúrico concentrado,

10 c. c. de ácido nítrico fumante (D = 1,5).

Mézclense las tres primeras sustancias agitando mecánicamente y enfríense con una mezcla frigorífica. Añádase entonces el ácido nítrico gota a gota, agitando continuamente, y evitando que la temperatura de la masa reaccionante suba por encima de los 20°. Agítese aún durante una hora y viértase sobre 250 gr. de hielo. Déjese depositar la p-nitroacetanilida precipitada durante cierto tiempo, filtrese y séquese (la ortonitroacetanilida continuará disuelta). Rendimiento : 17 gr. El producto bruto sirve para la obtención de la p-nitroanilina. Recristalizando en alcohol diluido se obtienen prismas amarillentos que funden a 207°.

p-Nitroanilina

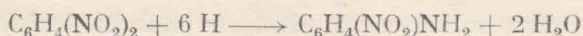


15 gr. de nitroacetanilida impura.

Calientese, en baño de agua, la nitroacetanilida con 30 gr. de una mezcla en volúmenes iguales de ácido sulfúrico concentrado y de agua, hasta que una muestra, diluida en agua, dé disolución clara. Dilúyase la disolución de sulfato de nitroanilina y sobresatúrese con sosa cáustica o amoníaco. Filtrese al vacío, una vez enfriada la nitroanilina precipitada, y lávese con agua. Rendimiento : 9-10 gr.

Para purificarla se recristalizará en agua caliente. Punto de fusión : 147°.

m-Nitroanilina



30 gr. de metadinitrobenceno,

90 gr. (115 c. c.) de alcohol,

15 gr. (16 c. c.) de amoniaco concentrado.

En un matraz de medio litro se mezclan el dinitrobenceno, finamente pulverizado, el alcohol y el amoniaco, y se hace llegar, durante una hora, a la temperatura ambiente, una corriente de ácido sulfhídrico (intercálase un frasco lavador con agua), agitando de tiempo en tiempo. Se calienta en baño de agua durante unos minutos, se deja enfriar, se hace actuar de nuevo el ácido sulfhídrico durante media hora, y se calienta otra vez corto tiempo en baño de agua. Se vuelve a pasar durante media hora más ácido sulfhídrico. Se vierte sobre medio litro de agua, se filtra al vacío la nitroanilina precipitada y se lava con poca agua.

El residuo se trata varias veces con pequeñas cantidades de ácido clorhídrico diluido y caliente, que disuelve la nitroanilina en forma de clorhidrato, mientras queda el azufre sin disolver.

Los líquidos ácidos filtrados, reunidos, se concentran un poco, y una vez fríos, se precipita la nitroanilina con amoniaco concentrado. Una vez frío, se filtra en un Buchner y se purifica la nitroanilina por recristalización en agua hirviente. Rendimiento : 17-19 gr. Agujas amarillas que funden a 114°.

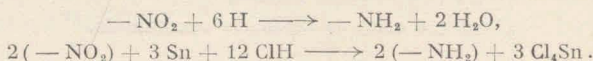
Generalidades

Por sustitución de los átomos de hidrógeno del amoniaco, por los radicales arilos, se obtienen las aminas aromáticas primarias, secundarias y terciarias. Las aminas secundarias y terciarias, en las que además del grupo arilo se encuentran radicales alcohilos, se denominan aminas mixtas. Otras diferencias sistemáticas se establecen por el número de grupos aminos que entran en un núcleo aromático, pasando de las monoaminas a las diaminas y a las poliaminas.

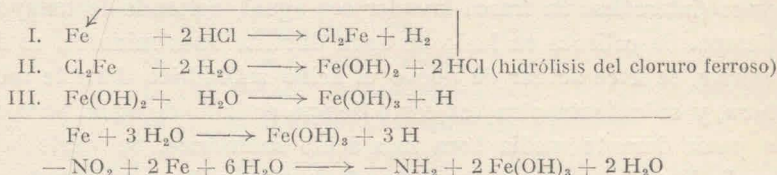
Las aminas aromáticas se obtienen por reducción energética de los derivados nitrados. Este método, que en la orgánica alifática no tiene importancia alguna, por la difícil preparación de los nitroderivados alifáticos, sirve en la aromática para la preparación de aminas

en gran escala, basándose una gran parte de la industria de colorantes en la obtención de anilina por reducción del nitrobenzol.

Para reducir un grupo NO_2 se necesitan seis átomos de hidrógeno. En el laboratorio se reduce con hidrógeno nascente, haciendo actuar diversos metales (estaño, hierro, cinc) sobre una solución ácida del derivado nitrado.

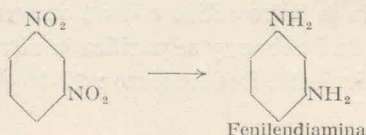


Empleando el hierro y el ácido clorhídrico se necesita tan sólo $\frac{1}{40}$ de la cantidad del ácido teóricamente necesaria. Este método, por su economía, tiene gran importancia en la práctica. Las sucesivas etapas de la reacción son las siguientes :



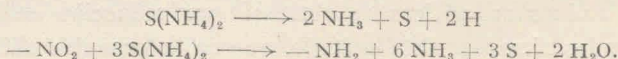
El hierro se transforma en hidróxido férrico mientras el ácido clorhídrico, continuamente puesto en libertad, da lugar a la formación del cloruro ferroso necesario para la reacción. La reducción es debida al paso del hierro metálico a hidróxido férrico.

Por reducción ácida de los compuestos polinitrados se originan las poliaminas :



Las aminas se obtienen en forma de sales de los ácidos empleados, poniéndose la base en libertad por la acción de los álcalis (en la práctica, la cal). Industrialmente es también interesante la reducción de los compuestos nitrados por el hidrógeno, activado catalíticamente (fase gaseosa ; cobre como catalizador ; véase la obtención de la anilina en los preparados catalíticos).

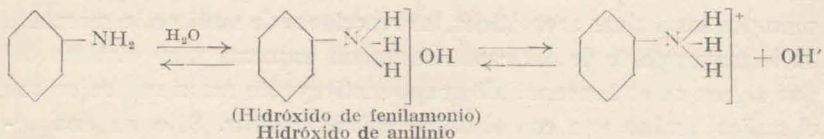
Mencionemos también la reducción de los compuestos nitrados por el sulfuro amónico en disolución alcohólica (empleada por primera vez por Zinin en la obtención de anilina), que permite la reducción parcial de los compuestos polinitrados :



Así se puede transformar, por ejemplo, el metadinitrobenzeno en la meta-nitroanilina.

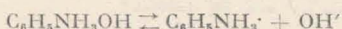
Vamos a exponer las propiedades principales de la anilina, la más importante de las aminas primarias aromáticas, con débil carácter básico, a la inversa de las alifáticas.

Como la fuerza de las bases se mide por la concentración en hidroxil-iones, en el equilibrio



tendremos al lado de mucha anilina libre, poco hidróxido de anilinio, que es el que se disocia en hidroxilión y catión anilinio.

De la fórmula



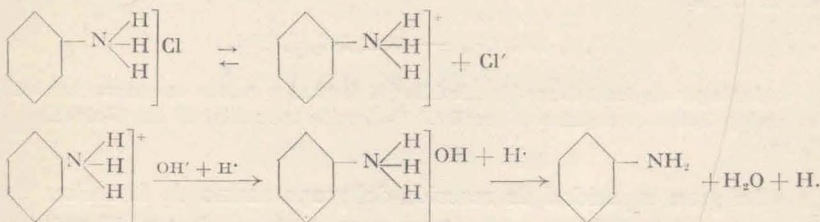
se deduce la constante de disociación de la anilina, según la ley de las masas :

$$K = \frac{C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+} \times C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}}}$$

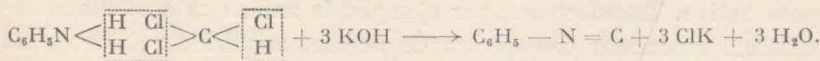
Resulta :

$$K_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = 0,05, \quad K_{\text{anilina}} = 0,0000001 = 10^{-7}.$$

Una disolución acuosa de anilina tiene reacción neutra al tornasol y a la fenolftaleína, mientras sus sales, por hidrolizarse, presentan reacción ácida (experiencia de la pág. 57), conforme al siguiente esquema :

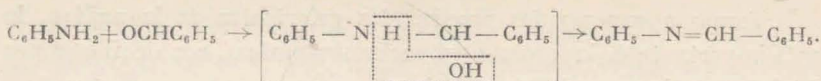


La anilina, como amina primaria, da con el cloroformo y un álcali la reacción del isonitrilo :

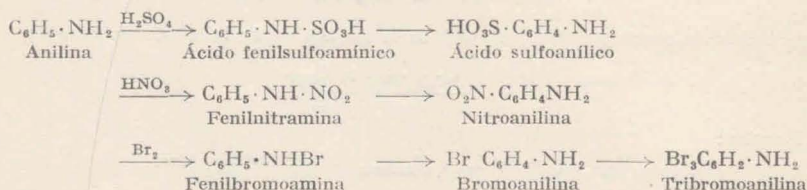


Respecto a su comportamiento con el ácido nitroso, véanse los compuestos diazoicos (pág. 152).

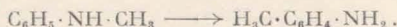
Haciendo actuar los aldehidos sobre la anilina se producen las llamadas bases de Schiff, de muy fácil descomposición hidrolítica en el doble enlace C = N.



La anilina tiene, por ser amina primaria (nitrógeno coordinativamente no saturado), mucha más facilidad para la reacción que el benceno. En las aminas aromáticas, las reacciones de sustitución marchan, en la mayor parte de los casos, según un esquema muy distinto del que siguen en el benceno. El grupo sustituyente reacciona mejor con el radical amino que con el doble enlace nuclear. Sólo en una segunda fase puede emigrar luego el sustituyente de la cadena lateral al núcleo, apareciendo la reacción como si fuese una sustitución directa. Sirvan de ejemplo los siguientes :

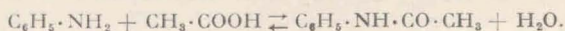


Lo mismo podemos decir de la reacción de la anilina con los haluros de alcoholo. Originanse, primeramente, N-alcoholanilinas que, por calefacción, a presión, se transforman luego en anilinas alcoholadas en el núcleo

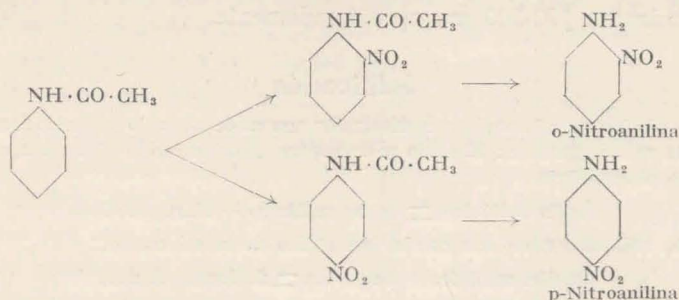


En lugar de los haluros de alcoholo ya formados puede emplearse también alcohol y ácido clorhídrico a presión. (Obtención industrial de las N-alcoholanilinas.)

La gran capacidad de reacción del grupo amino de la anilina da lugar, en muchos casos, a reacciones secundarias molestas. El método más usado para evitar este inconveniente consiste en la transformación de la anilina en anilida, cuyo nitrógeno, débilmente básico, es muy poco activo. Transfórmase, por ejemplo, la anilina en acetanilida haciéndola reaccionar con cloruro de acetilo, anhídrido acético (véase página 57) o ácido acético glacial a ebullición. En este último caso se establece un equilibrio que, análogamente a lo que ocurre en la formación de acetamida (véase pág. 83), corre del lado de la formación de la anilida si se va eliminando el agua a medida que se forma :



La nitración directa de la anilina origina una reacción violenta con resinificación. Lógrese, en cambio, muy fácilmente la entrada del grupo NO_2 en el núcleo pasando por la acetanilida :



Separando por hidrólisis el radical acetilo de la acetanilida nitrada, se obtienen ya bien la orto- y la para- nitroanilina.

Lo mismo ocurre con las anilinas monohalogenadas ; la halogenación directa, por muy suave que sea, conduce en seguida, a través de la anilina halogenada en el nitrógeno, a la amina trihalogenada.

La anilina es un tóxico sanguíneo, por lo que no puede usarse en terapéutica, a pesar de su acción antipirética.

Acetilando el grupo amino se obtiene una amplia desintoxicación, pues al saponificarse la anilida son tan pequeñas las cantidades de anilina en libertad, que se encuentran por debajo de su dosis tóxica. La acetanilida, con el nombre de antifebrina, ha tenido gran aplicación como febrifugo. (Véase también el salol, página 70.)

Ácidos sulfónicos

Ácido bencenosulfónico



78 gr. (90 c. c.) de benceno,

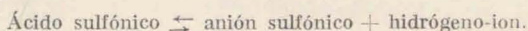
300 gr. de ácido sulfúrico fumante, con 5-8 % de anhídrido.

Póngase el ácido sulfúrico en un matraz de medio litro, enfríese con agua y déjese caer lentamente el benceno desde un embudo de gotas, agitando continuamente (10-15 minutos). Cuando éste se haya disuelto, viértase con cuidado el producto de la reacción en cuatro veces su volumen de una disolución saturada en frío de sal común mantenida en hielo. Déjese durante varias horas y filtrese luego al vacío la sal sódica del ácido formado, lavando con una pequeña cantidad de la disolución saturada de sal común. Pulverícese la sal sódica,

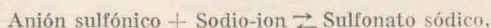
desecada al aire y acábese de secar completamente en la estufa a 110°. El producto resultante, al que acompaña aún algo de sal común, puede utilizarse para preparar fenol y cloruro bencenosulfónico. Rendimiento : 190-200 gr., aproximadamente.

Salificación (1)

La adición de sal común a la disolución acuosa de un ácido sulfónico aromático actúa del modo siguiente : El ácido se encuentra disociado en la disolución, estableciéndose el equilibrio



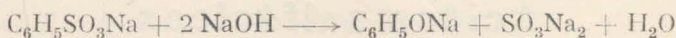
El anión sulfónico reacciona con el ion sódico de la sal común :



y por el gran exceso de iones sodio el equilibrio se desplaza hacia la derecha, según la ley de las masas, produciéndose mucha sal no disociada, que se precipita al hallarse la disolución sobresaturada.

Pero la acción de la salificación propiamente dicha es distinta de esta disminución de la solubilidad por adición de iones de la misma clase. Las sales forman redes iónicas cristalizadas y su disolución es un fenómeno de disgregación producido por el disolvente, al seno del cual pasan los iones. Estos iones no pasan aislados, sino que por su carácter eléctrico atraen un número de moléculas, siempre más o menos polares, del disolvente, que los recubren, y forman un manto alrededor del ion. Este fenómeno se conoce con el nombre de solvatación (en el agua, hidratación). La gran tendencia de los iones a hidratarse, apoderándose del agua, más débilmente retenida por otras moléculas disueltas, determina su empleo para precipitar éstas ; así se salifican, por ejemplo, alcoholes, colorantes y materias proteicas.

Fenol



100 gr. de bencenosulfonato sódico,

60 gr. de hidróxido sódico.

Fúndase el hidróxido sódico con 15 c. c. de agua, en un crisol de cobre. (¡Cuidado! Anteojos protectores, envolverse las manos con un paño.) Durante la fusión y la reacción ulterior agítase con un tubo de cobre de unos 30 cm. de longitud, cerrado en su extremo inferior y con una cubierta de madera a manera de asa en el superior (fig. 34). Este tubo se llena hasta su cuarta parte con aceite de elevado punto de ebullición y sirve de vaina protectora a un termómetro de 350°. Cuando la temperatura de la masa fundida haya

(1) Algunas obras españolas traducen por «salazón» la palabra alemana «Aussalzen»; sin embargo, esta traducción no nos satisface plenamente, debido a su otro significado, y por esto nos ha parecido más apropiada, y al mismo tiempo más inequívoca, la que empleamos en el texto. — N. del T.

subido por encima de los 310°, se empezará a añadir el bencenosulfonato sódico, bien pulverizado y seco. La adición se hará por porciones, y si se formase demasiada espuma se retirará por un momento el mechero. Al cuarto de hora se habrá añadido todo el bencenosulfonato y se mantendrá una temperatura de 310°. Agítese continuamente y caliéntese durante cinco minutos a 330°, con lo que la masa fundida se hace densa y pastosa. Aléjese entonces el mechero, déjese enfriar algo y viértase la masa fundida, aún blanda, sobre una plancha de hierro, ayudándose con una espátula de níquel. La masa enfriada, así como el residuo que queda en el crisol, se disolverán en una cápsula de porcelana en 300 c. c. de agua hirviente. La disolución, una vez fría, se acidula con otra, también fría, de 110 gr. de ácido sulfúrico concentrado en 200 gr. de agua, sin hacer caso de algo de sulfito sódico que queda sin disolver, separándose el fenol en forma de una capa oleosa. Extráigase algunas veces con éter, deséquese con sulfato sódico calcinado y destílese primero el éter, y luego el fenol, a llama desnuda. El destilado, incoloro, se solidifica al enfriarse. Rendimiento : unos 45 gr.



FIG. 34

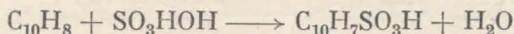
Agujas incoloras, de olor característico, que funden a 43°. Punto de ebullición : 182°.

Experiencias. La disolución acuosa de fenol enrojece el papel azul de tornasol, pero no azulca el de Congo. Acidez débil. Disuélvanse 0,5 gr. de fenol en 5 c. c. de agua y añádanse 0,5 c. c. de cloruro de benzoilo y 1 c. c. de sosa cáustica (50 %). Agítese bien y caliéntese hasta que empiece a hervir. Déjese enfriar ; el aceite, que se separa, cristaliza al frotar. Recrystalícese el éster fenílico del ácido benzoico en alcohol. Punto de fusión : 68°-69°. Reacción análoga con el β -naftol. Punto de fusión : 107°.

Se disuelven 0,5 gr. de fenol en 10 c. c. de agua, y se añade agua de bromo hasta coloración permanente. Se filtra al vacío el precipitado, se lava con SO_2 y se recrystaliza en alcohol. Punto de fusión del tribromofenol : 95°.

Ensáyese la reacción de los fenoles en solución alcohólica con el cloruro férrico (fenol, hidroquinona, resorcina, cresol, pirogalol, β -naftol).

Ácido β -naftalinsulfónico



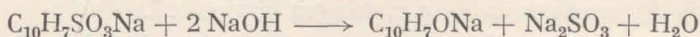
50 gr. de naftalina,

80 gr. (45 c. c.) de ácido sulfúrico concentrado.

Póngase encima de un vaso de precipitados de 200 c. c. de capacidad, una plancha de asbesto, provista de agujeros no demasiado estrechos para el termómetro, agitador y embudo de gotas ;

sosténgase bien con soporte y pinzas. El vaso de precipitados conteniendo la naftalina se calentará sobre tela metálica hasta que el termómetro introducido marque los 160°. Agitando se deja caer entonces lentamente el ácido sulfúrico del embudo, en un tiempo tal (unos 3 minutos), que la temperatura se mantenga casi constantemente a los 160°. Déjese reaccionar aún durante unos minutos a esta temperatura y continúese como en el ácido bencenosulfónico. La sal del ácido α -naftalinsulfónico queda en las aguas madres. Rendimiento: 88 gr.

β -Naftol



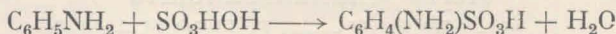
30 gr. de naftalinsulfonato sódico,
90 gr. de hidróxido sódico.

Calientese a 280° el hidróxido sódico con 3 c. c. de agua, en un crisol de cobre, agitando con un termómetro provisto de vaina de cobre (anteojos protectores; trabájese con las manos enguantadas). Introdúzcase entonces lo más rápidamente posible el naftalinsulfonato bien seco, agitando continuamente y teniendo cuidado de que la temperatura no descienda por debajo de 260°. Auméntese la temperatura, agitando siempre; al alcanzar los 300° empieza la reacción, tomando la masa un color amarillo claro. A los 310-320° se hace más fluida y oscura. Manténgase esta temperatura aún durante diez minutos, retírese la llama, disuélvase la masa ya fría en 120 c. c. de agua y acidúlese con 180 c. c. de ácido clorhídrico concentrado. Déjese enfriar y el β -naftol separado se filtrará al vacío y se lavará con agua. Recrystalícese en agua acidulada, en caliente. Rendimiento: 10 gr.

El β -naftol preséntase en laminillas incoloras, que funden a 122°.

Ácido sulfanílico

(Procedimiento de cocción)



23 gr. de anilina,
25 gr. (14 c. c.) de ácido sulfúrico concentrado.

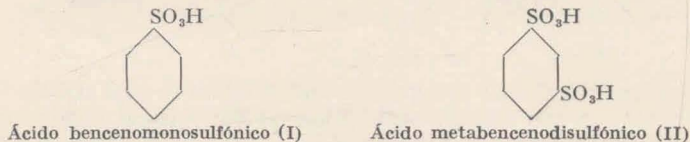
Introdúzcase el ácido sulfúrico en un matraz de boca ancha de 100 c. c. de capacidad, y después, la anilina, agitando. La pasta de sulfato de anilina se calienta a 190° en baño de aceite (termómetro

en la masa de reacción). Ésta habrá terminado cuando una muestra se disuelva, al calentar, en sosa cáustica diluida, dando una disolución clara (de cuatro a cinco horas). Déjese enfriar algo y viértase, agitando, en 500 c. c. de agua. El ácido sulfanílico separado, se filtra al vacío y se recristaliza en agua (carbón animal). Rendimiento : 32-35 gr. Por este procedimiento (procedimiento de cocción) se obtiene solamente el compuesto para (véase pág. 68).

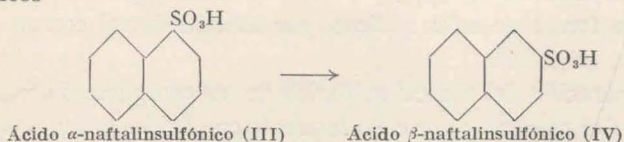
El ácido sulfanílico cristaliza en laminillas incoloras, con dos moléculas de agua de cristalización, que pierde al aire, efloresciéndose.

Generalidades

Las observaciones que aquí hacemos, se limitan a la sulfonación de los derivados aromáticos, que es la única que tiene importancia. Por la acción del ácido sulfúrico, concentrado o fumante, entran en la molécula uno o más grupos sulfónicos, según las condiciones de la operación (cantidades de substancias, duración de la reacción, temperatura, etc.). Así, por ejemplo, sulfonando el benceno con ácido sulfúrico fumante a la temperatura ambiente, se obtiene ácido benzenomonosulfónico (I), y a 200° ácido metabenzenodisulfónico (II).



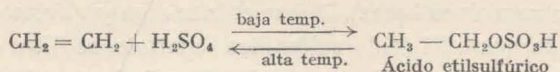
La sulfonación de la naftalina es más fácil. Con el ácido sulfúrico concentrado se obtienen ya, simultáneamente, los ácidos α y β -naftalinsulfónicos



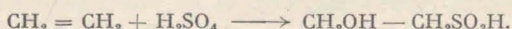
El ácido α (III) se forma a baja temperatura (80°), y cuando ésta aumenta se transforma en el β , debiendo admitirse una descomposición hidrolítica previa en ácido sulfúrico y naftalina; la transformación es, pues, una nueva sulfonación que en estas condiciones produce únicamente el ácido β .

La sulfonación de las aminas y de los fenoles es muy fácil, debido a la gran capacidad de reacción de ambas clases de compuestos (sustitución en las cadenas laterales - paso al núcleo).

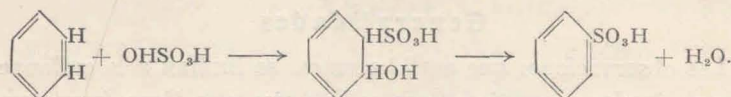
Para comprender mejor el proceso de la sulfonación de los hidrocarburos aromáticos, consideremos lo que ocurre al actuar el ácido sulfúrico sobre el etileno, cuya reacción reversible hemos visto ya anteriormente (pág. 20).



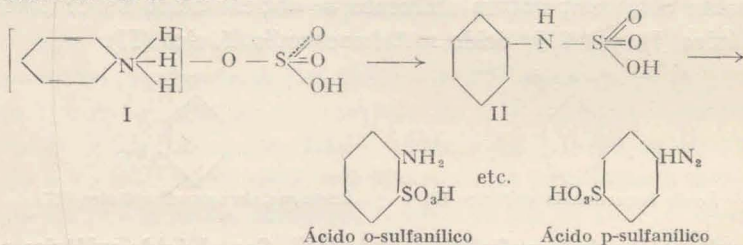
Según otro esquema, la acción del ácido sulfúrico fumante sobre el etileno origina el ácido oxitanosulfónico, aislable en forma de derivados



De un modo análogo, la introducción en los compuestos aromáticos del radical sulfónico tiene lugar a través de un producto de adición, que da luego, perdiendo agua, el ácido sulfónico :

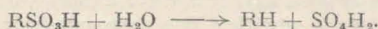


En la sulfonación de las aminas aromáticas el resto sulfónico se une primeramente al grupo amino reaccionable. Así, a partir del sulfato de anilina (I), a baja temperatura y con desprendimiento de agua, se produce el ácido fenilsulfamínico (II), que pasa luego, a temperatura superior, a ácido orto o parasulfanílico, según las condiciones de la experiencia, por el principio general del paso del sustituyente de la cadena lateral al núcleo :

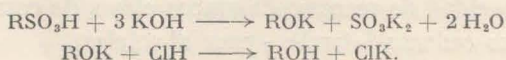


Los ácidos sulfónicos aromáticos son cuerpos fuertemente ácidos y fácilmente solubles en agua, pudiéndose obtener de sus disoluciones acuosas, en forma de sales sódicas, por adición de sal común (véase salificación, pág. 64).

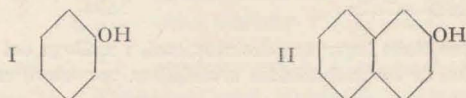
La separación del radical sulfónico de los compuestos aromáticos se logra de dos maneras : por calentamiento con ácidos diluidos o por el vapor de agua sobrecalentado, dando hidrocarburo y ácido sulfúrico :



Estos cuerpos fundidos con hidróxidos alcalinos se rompen en sales alcalinas — de los compuestos hidroxilos de los hidrocarburos aromáticos (fenoles) — y en sulfitos alcalinos :



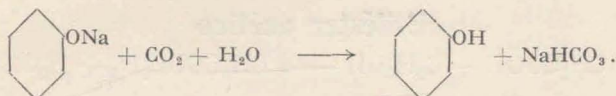
Esta reacción, de gran importancia técnica en la serie naftalénica, se verifica con las sales sódicas de los ácidos sulfónicos. Así por ejemplo, obtiéndose el fenol (I) a partir del ácido bencenosulfónico, y el β -naftol (II) a partir del ácido β -naftalinsulfónico :



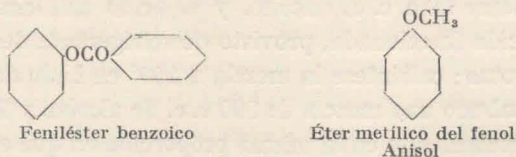
Los naftoles y sus derivados son importantes productos intermedios en la fabricación de los colorantes de hulla.

La sulfonación de la antraquinona y su consiguiente fusión con potasa es importante, industrialmente, para la obtención de alizarina.

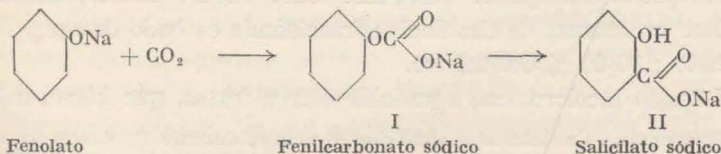
Los fenoles, por encontrarse su grupo hidroxilo unido a un carbono terciario pueden compararse a los alcoholes terciarios de la serie grasa, clasificándose, según el número de hidroxilos, en fenoles mono, di y polivalentes. Como su disolución acuosa es débilmente ácida a causa de la fácil disociabilidad del hidrógeno de su grupo hidroxilo, forman con los álcalis los llamados fenolatos. Éstos se hidrolizan con el agua, por lo que sus disoluciones tienen reacción alcalina, y son descompuestos por el ácido carbónico, quedando el fenol en libertad. (Diferencia con las sales alcalinas de los ácidos orgánicos.)



El carácter ácido de los fenoles se acentúa por la entrada en el núcleo aromático de radicales negativos (trinitrofenol, ácido pícrico). Por ser alcoholes, dan ésteres y éteres :

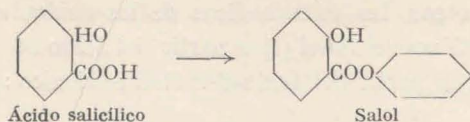


Es interesante la sal sódica del éster carbónico del fenol (fenilcarbonato sódico) obtenida a partir de fenolato sódico y anhídrido carbónico. Según el principio del paso del sustituyente de la cadena lateral al núcleo, ya expuesto al tratar de la anilina, al calentarla origina ácido salicílico (ácido ortoóxibenzoico) (Kolbe) :

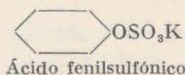


La esterificación de los hidroxilos fenólicos tiene gran importancia en la síntesis de los productos medicinales ; así, por ejemplo, obtiéndose el salol por

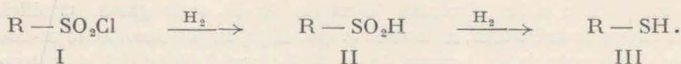
esterificación del fenol (tóxico) con el ácido salicílico (véase también acetanilida, página 63):



En el organismo tiene lugar una desintoxicación análoga del fenol, procedente de la descomposición de los aminoácidos aromáticos, por esterificación con el ácido sulfúrico:



La reducción de los ácidos sulfónicos aromáticos, transformados en cloruros sulfónicos (I), da primero $\frac{3}{4}$ ácidos sulfinicos (II) y luego tiofenoles (III).



Ésteres

Etiléster acético



250 c. c. de alcohol,

200 c. c. de ácido acético $\frac{1}{2}$ glacial,

50 c. c. de ácido sulfúrico concentrado.

Mézclense 50 c. c. de alcohol y el ácido sulfúrico en un matraz de destilación fraccionada, provisto de refrigerante descendente y embudo de gotas; caliéntese la mezcla a 140° en baño de aceite y déjese caer del embudo una mezcla de 200 c. c. de alcohol y 200 c. c. de ácido acético, precisamente en la misma proporción en que el líquido destila. El destilado se agitará con disolución diluída de carbonato sódico para separar el ácido. Decántese la capa superior y agítese con 100 c. c. de una disolución de cloruro cálcico al 50 %, con objeto de eliminar el alcohol que le acompaña. Deséquese sobre cloruro cálcico, filtrese y destílese en matraz de destilación fraccionada en baño de agua. Rendimiento : 80-85 % del teórico.

Líquido incoloro, con agradable olor a frutas, que hierve a 78°.

Experiencia. Caliéntense a ebullición y reflujo, durante un cuarto de hora 5 c. c. de éster acético y una disolución de 3 gr. de hidróxido sódico en 60 c. c. de agua. Déjese enfriar y divídase en dos partes. Una de ellas se trata con carbonato potásico en exceso, para separar por salificación el alcohol; la otra se acidula con ácido sulfúrico diluído. Nótese el olor al calentar.

Metiléster benzoico



25 gr. de ácido benzoico,

60 c. c. de alcohol metílico absoluto,

3 c. c. de ácido sulfúrico concentrado.

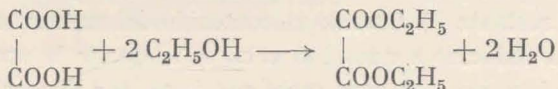
La mezcla de las tres substancias se hervirá a reflujó, de tres y media a cuatro horas. Destílese luego el exceso de alcohol metílico en baño de agua, viértase sobre 80 c. c. de agua y neutralícese con carbonato sódico sólido. La capa aceitosa separada se trata con éter, se deseca varias horas sobre cloruro cálcico, se destila el éter y se fracciona el residuo. Rendimiento : 25-26 gr.

Líquido de olor aromático, que hierve a 199°.

El etiléster benzoico se obtiene de manera análoga, con 65 c. c. de alcohol etílico absoluto. Rendimiento : 26 gr. Punto de ebullición : 212°.

Experiencia. Saponificación, como en el éster acético ; el ácido benzoico se obtendrá cristalizado.

Dietiléster oxálico



40 gr. de ácido oxálico anhidro,

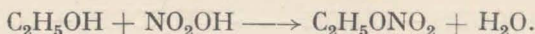
60 c. c. de alcohol absoluto.

Aparato de la figura 26 (tubo de cloruro cálcico, en el extremo superior del refrigerante). El ácido oxálico (2 H₂O), finamente pulverizado y extendido en capa delgada, se deshidrata completamente calentándolo durante varias horas en la estufa a 95°. Se mezcla con el alcohol absoluto y se hace llegar una corriente enérgica de ácido clorhídrico bien seco, calentándose la masa. A los diez minutos se enfría a 0° y se prolonga la corriente, hasta que el ácido clorhídrico se desprenda por el refrigerante. Déjese el matraz bien cerrado durante la noche. Al día siguiente se vierte, agitando continuamente, sobre una mezcla de 100 gr. de hielo machacado y 100 gr. de carbonato sódico cristalizado en polvo. El éster, que se separa, se lava con poca agua, se seca sobre cloruro cálcico y se destila. Rendimiento : 32 gr.

Líquido incoloro, de olor ligeramente aromático, que hierve a 186°.

Experiencia. Saponificación como en el éster acético. Reconocimiento del ácido oxálico con disolución de cloruro cálcico.

Nitrato de etilo



160 c. c. de alcohol absoluto del comercio,

50 gr. de nitrato de urea,

160 c. c. de ácido nítrico concentrado ($D = 1,4$).

Prepárese primeramente ácido nítrico exento de vapores nitrosos, y para ello basta calentar 160 c. c. de ácido nítrico concentrado con 30 gr. de nitrato de urea ⁽¹⁾, hasta el momento que empieza a hervir; luego se deja enfriar.

En un matraz de destilación fraccionada de medio litro, provisto de refrigerante descendente y embudo de gotas, se introducirá una mezcla de 100 c. c. de alcohol y 20 gr. de nitrato de urea, añadiendo luego la mitad de la mezcla anterior (ácido nítrico). Por debajo del tubo lateral debe colocarse una placa de asbesto como la de la figura 35,

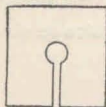


FIG. 35

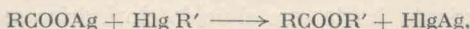
para evitar un sobrecalentamiento. Destílese con cuidado en baño de arena la mitad del contenido del matraz y déjese caer lentamente del embudo de gotas una mezcla recién preparada de 60 c. c. de alcohol y el ácido nítrico restante ⁽²⁾. Cuando el contenido del matraz ha destilado

hasta quedar reducido a unos 100 c. c., se suspende la operación. El destilado se lava unas cuantas veces con agua, con disolución diluida de carbonato sódico y otra vez con agua. Se separa la capa inferior, se seca con cloruro cálcico y se destila fraccionadamente en baño maría. Rendimiento: 120-130 gr.

Líquido incoloro, de olor agradable, que hierve a 86°.

Generalidades

Fórmanse los ésteres por la acción de los haluros de alcoholo sobre las sales argentícas de los ácidos



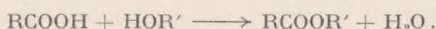
o bien por la reacción entre el sulfato dialcohílico y las sales potásicas



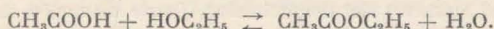
⁽¹⁾ Nitrato de urea. Se prepara añadiendo ácido nítrico concentrado en exceso a una disolución acuosa, concentrada y caliente, de urea. Se deja enfriar, se filtra al vacío el nitrato precipitado, se lava con agua y se seca en baño maría.

⁽²⁾ Las mezclas de alcohol y ácido nítrico deben usarse *inmediatamente después* de preparadas.

Sin embargo, el método más importante es la reacción directa entre el alcohol y el ácido, con desprendimiento de agua :



Esta reacción puede compararse, por su fórmula, con la reacción iónica momentánea de neutralización entre un ácido y una base fuertes. Pero en la obtención de los ésteres se trata de una reacción molecular lenta e incompleta, como se comprende en seguida, considerando que los productos de la reacción (éster y agua) pueden reaccionar también entre sí, dando ácido y alcohol. Por esto la reacción quedará detenida cuando en la unidad de tiempo sean iguales las cantidades de éster producido y descompuesto. Este equilibrio podemos representarlo por



El equilibrio éster. En la página 1 hemos bosquejado el proceso de una reacción química y de su representación gráfica por la igualdad

$$v = c_A \cdot c_B \cdot k,$$

en la que v representa la velocidad de reacción, c_A y c_B , las concentraciones de las substancias reaccionantes A y B , y k , la constante de velocidad (representación de los choques moleculares activos). Conforme a ello obtenemos, para la formación del éster y su descomposición, las siguientes igualdades :

$$(1) \quad \xrightarrow{v_{\text{formación}}} = c_{\text{ácido}} \times c_{\text{alcohol}} \cdot \xrightarrow{k_{\text{formación}}}$$

$$(2) \quad \xleftarrow{v_{\text{descomp.}}} = c_{\text{éster}} \times c_{\text{agua}} \cdot \xleftarrow{k_{\text{descomp.}}}$$

Pero como en estado de equilibrio, las velocidades de formación y descomposición son iguales :

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{v_{\text{formación}}} = \xleftarrow{v_{\text{descomp.}}} \text{ o sea } c_{\text{ácido}} \times c_{\text{alcohol}} \cdot \xrightarrow{k_{\text{formación}}} = c_{\text{éster}} \times c_{\text{agua}} \cdot \xleftarrow{k_{\text{descomp.}}} \\ \text{de donde : } \frac{c_{\text{éster}} \times c_{\text{agua}}}{c_{\text{ácido}} \times c_{\text{alcohol}}} = \frac{k \xrightarrow{\quad}}{k \xleftarrow{\quad}} = K. \end{array} \right.$$

La constante de equilibrio K es el cociente de las constantes de velocidad de ambas reacciones. El equilibrio a que se llegue, debe ser, pues, el mismo, tanto si se parte de los productos que figuran en el uno o en el otro miembro de la ecuación química (reacción reversible). Esto ha sido comprobado experimentalmente en un número infinito de casos.

Si partimos de un mol de ácido acético y de otro de alcohol, puede comprobarse analíticamente que la reacción se detiene cuando se han consumido dos terceras partes del alcohol y del ácido inicial. En el equilibrio se encuentran, pues, en presencia $\frac{2}{3}$ de mol de éster, $\frac{2}{3}$ de mol de agua, $\frac{1}{3}$ de mol de ácido acético y $\frac{1}{3}$ de mol de alcohol. Sustituyendo en la igualdad (3), tendremos para este caso concreto :

$$(4) \quad K = \frac{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}} = 4.$$

Las igualdades (3) y (4) permiten deducir una fórmula general para el acetato de etilo, siendo a los moles iniciales de ácido; b , los de alcohol; x , los de éster formados; y v , el volumen de la mezcla reaccionante:

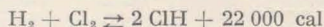
$$K = \frac{\frac{x^2}{v^2}}{\frac{(a-x)}{v} \cdot \frac{(b-x)}{v}} = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)} = 4.$$

Merced a esta fórmula podremos calcular la cantidad de éster formado en todos los casos, conociendo las proporciones iniciales de la mezcla.

De la igualdad (3) se deducen, además, importantes consecuencias experimentales. Si el numerador disminuye, por hacerlo las concentraciones del éster o del agua, debe disminuir también el denominador, o sea que deben combinarse nuevas cantidades de alcohol y de ácido, único modo de permanecer constante el cociente. Se obtendrá, por lo tanto, una esterificación mucho más completa, cuando se destruya el equilibrio por separación del éster formado (destilación) o combinación del agua (adición de ácido sulfúrico).

Igualmente el aumento del denominador (fuerte elevación de las concentraciones del ácido o del alcohol) lleva aparejado un aumento del numerador (formación de éster). Si se quiere, pues, esterificar por completo, prácticamente, una pequeña cantidad de alcohol, se usará un gran exceso de ácido, y viceversa, una pequeña cantidad de éste se esterificará con un gran exceso de alcohol.

Se ha visto experimentalmente que el equilibrio éster varía poco con la temperatura. La explicación radica en que los fenómenos de esterificación y de hidrólisis de éster son de escaso efecto térmico. La posición del equilibrio de una reacción de tono térmico elevado depende fuertemente de la temperatura, según el principio del esfuerzo mínimo. Así, la reacción fuertemente exotérmica entre el cloro y el hidrógeno



tiene, a la temperatura ordinaria, el equilibrio desplazado completamente hacia la derecha, pero al aumentar la temperatura se desplaza hacia la izquierda, descomponiéndose ácido clorhídrico con fuerte absorción de calor. Vemos, pues, que la disociación térmica del ácido clorhídrico en sus componentes tiene una base termodinámica.

La acción catalítica de la adición de ácido. El establecimiento del equilibrio a la temperatura ordinaria, por ejemplo en la reacción entre el ácido acético y el alcohol etílico, es muy lenta, y a los 150° necesita aún algunas horas. Actuando los iones de hidrógeno catalíticamente en la esterificación, deberá procurarse que su concentración sea siempre suficientemente grande añadiendo ácido.

Debemos advertir que los catalizadores no modifican las concentraciones del estado de equilibrio, sino que aumentan sólo, y en la misma proporción, las velocidades de las dos reacciones que lo determinan. Por consiguiente, tanto la esterificación como la descomposición del éster formado se verifican más rápidamente en presencia de los iones hidrógeno, y como la constante de equilibrio viene dada por el cociente de ambas velocidades, se mantendrá inalterada. Resumiendo: *por la adición de un catalizador no varía la fuerza impulsora de una reacción, sino que se eliminan tan sólo influencias que la entorpecen.*

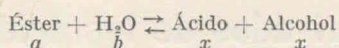
El desenvolvimiento de los procesos catalíticos en medio homogéneo (disolución) se explica hoy, generalmente, por la teoría de las reacciones intermedias. El catalizador se une con uno de los componen-

tes del sistema reaccionante, activándolo y haciendo que entre en reacción más rápidamente que si estuviese solo. El complejo formado por catalizador y los dos agentes reaccionantes, se transforma primero conjuntamente pero luego se descompone en el producto final y el catalizador, cuya cantidad, por lo tanto, no disminuye. Como se comprenderá, tales reacciones por etapas deben marchar en conjunto más rápidamente que las no catalizadas.

Esta teoría no se contradice con la segunda ley de Termodinámica, según la cual la afinidad de una reacción es independiente del camino seguido para pasar del estado inicial al final.

El papel de los iones hidrógeno en el caso de la esterificación aún no se ha aclarado definitivamente (¿ adición en el alcohol?).

La saponificación del éster ha sido estudiada con frecuencia. Según la igualdad



será una reacción bimolecular, por cuanto en ella entran dos clases de moléculas iniciales. La cantidad de ácido formado en la unidad de tiempo es una medida para la velocidad de saponificación y es proporcional a la concentración del éster y del agua. Si a representa el número de moles de éster, b los de agua, x la parte saponificada, v el volumen de la mezcla reaccionante, y $\frac{dx}{dt}$ la cantidad de ácido formado en la unidad de tiempo, podremos expresar la velocidad de saponificación, según la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dx}{dt} = k \left(\frac{a-x}{v} \right) \left(\frac{b-x}{v} \right).$$

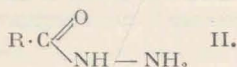
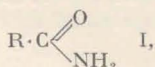
Trabajando con un gran exceso de agua puede considerarse ($b-x$) como prácticamente constante durante la reacción, obteniéndose entonces una igualdad correspondiente a una reacción monomolecular, por experimentar solamente notable variación la concentración en moléculas de éster:

$$\frac{dx}{dt} = k' (a-x).$$

Siendo los iones hidrógeno agentes catalíticos de la saponificación y debiendo ser, según la ley de las masas, su acción proporcional a su concentración, podrá determinarse ésta siguiendo la marcha de una saponificación (valoración del ácido formado). (Véase grado de disociación de los ácidos en la pág. 145.)

Los hidroxiliones aceleran también la saponificación, y su acción es, en números redondos, 1400 veces superior a la de los iones hidrógeno.

La capacidad de reacción de los ésteres permite aplicarlos en muchas síntesis; así, por ejemplo, forman con el amoníaco las amidas (I); con la hidracina, las hidrazidas (II) (véase condensación de los ésteres, pág. 130); etc.

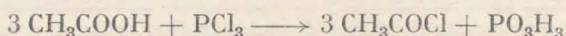


Por lo que atañe a los ésteres de los ácidos inorgánicos, son interesantes los de los ácidos nitroso y nítrico. Los ésteres del primero (alcoholnitritos) tienen una gran tendencia a la saponificación y representan una forma de aplicación, cómoda en muchas reacciones, del ácido nitroso. Los del segundo son lábiles y se descomponen, especialmente al calentar. (¡Precaución al obtener el nitrato de etilo!) Los ésteres nítricos de los alcoholes polivalentes, como el dinitrato de glicol y el trinitrato glicérico, tienen gran importancia como explosivos.

Finalmente, el importante papel de los ésteres en los perfumes, es bien conocido.

Derivados de los ácidos

Cloruro de acetilo



50 gr. de ácido acético glacial,

50 gr. de tricloruro de fósforo.

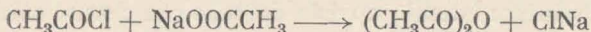
Introdúzcase el ácido acético en un matraz de destilación fraccionada, con refrigerante descendente, y déjese caer sobre él lentamente el tricloruro de fósforo, por un embudo de gotas. Enfríese con agua y caliéntese luego a 40-50° en baño de agua, hasta que la producción de clorhídrico, al principio bastante enérgica, se atenúe. Caliéntese entonces el baño de agua a ebullición, destílese el cloruro de acetilo y recójase en un pequeño Erlenmeyer con tubuladura lateral, provista de un tubo de cloruro cálcico. Destílese otra vez para purificarlo y recójase, del modo descrito, la porción que pase a 48°-53°. Rendimiento : 38-45 gr.

El cloruro de acetilo es un líquido incoloro, de olor picante, que emite vapores en contacto del aire húmedo. Punto de ebullición : 51°.

Experiencias. Pónganse unas gotas de cloruro de acetilo en un tubo de ensayo y recúbranse con 2 c. c. de agua. Al agitar desaparecen las dos capas.

Mézclense 2 c. c. de alcohol con 2 c. c. de cloruro de acetilo. Al enfriar y agitar se produce ácido clorhídrico. Añádanse 5 c. c. de agua y salifíquese el éster acético con sal común.

A 1 c. c. de cloruro de acetilo se añade anilina gota a gota, hasta que no reaccione más. Hiérvase con 10 c. c. de agua. Cristaliza la acetanilida. Punto de fusión : 114° (pág. 57).

Anhídrido acético

60 gr. de acetato sódico anhidro,

42 gr. de cloruro de acetilo.

Caliéntense, en una cápsula plana de hierro, 100 gr. de acetato sódico cristalizado; la sal funde en su agua de cristalización, y cuando ésta se ha evaporado, se solidifica. Continúese calentando: la sal funde de nuevo; déjese enfriar algo, sepárese de la cápsula, pulverícese caliente aún y guárdese en un frasco de tapón esmerilado. Si se dispone de acetato sódico anhidro, del comercio, debe fundirse de nuevo.

Introdúzcase el acetato sódico en un matraz de destilación fraccionada de 250 c. c. y déjese caer lentamente el cloruro de acetilo, desde un embudo de gotas, refrigerando con agua fría. Agítese luego bien el contenido del matraz, con una varilla de vidrio ensanchada en el extremo y algo curvada, y destílese el anhídrido acético calentando a llama luminosa. Añádanse al destilado 7 gr. de acetato sódico anhidro y destílese fraccionadamente, recogiendo la porción que pasa a 132°-140°. Rendimiento: 42 gr. Si la prueba de los halógenos con hilo de cobre fuese positiva (véase pág. 248), se repetirá la destilación con acetato sódico.

El anhídrido acético es un líquido incoloro, de olor picante. Punto de ebullición: 138°.

Experiencias. Agítese 1 c. c. de anhídrido acético con 5 c. c. de agua. No se produce reacción alguna. Al calentar se disuelve el anhídrido, descomponiéndose en dos moléculas de ácido acético. Saponificación análoga con sosa cáustica.

Hágase reaccionar el anhídrido acético con alcohol en presencia de unas gotas de ácido sulfúrico concentrado (¡olor!) (véase Cloruro de acetilo).

Hiérvase 1 c. c. de anhídrido acético con amoníaco concentrado. Formación de acetamida.

Hiérvanse 2 c. c. de anhídrido acético con 2 c. c. de anilina (véase Cloruro de acetilo).

Cloruro de benzoilo

20 gr. de ácido benzoico,

30 c. c. de cloruro de tionilo.

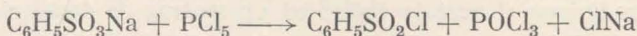
Caliéntense ambas sustancias, en un matraz redondo de 100 c. c., provisto de refrigerante de reflujo, en baño de agua, hasta que cese el desprendimiento de ácido clorhídrico y anhídrido sulfuroso. El pro-

ducto de la reacción se fracciona en un matraz con refrigerante y se recoge la porción que destila entre 192°-196°, en un pequeño Erlenmeyer con tubuladura lateral, provista de tubo con cloruro cálcico. Rendimiento : 18 gr. Punto de ebullición : 198°.

Experiencias. Agítense unas gotas de cloruro de benzoilo con 2 c. c. de agua. No se produce reacción alguna. ¡Calientese! (Compárese con el cloruro de acetilo.)

A 1 c. c. de cloruro de benzoilo se añade amoníaco gota a gota (enfriese). Cuando la reacción ha terminado se hierve con agua. Al enfriar se separa benzamida. Punto de fusión : 128°-129°.

Cloruro bencenosulfónico



36 gr. de bencenosulfonato sódico,

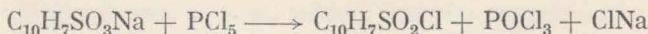
50 gr. de pentacloruro de fósforo.

En un matraz redondo se mezclan, agitándolo, el bencenosulfonato sódico, pulverizado y seco, y el pentacloruro de fósforo también pulverizado, y se calienta en baño de agua de media a una hora. Se vierte luego sobre 500 gr. de hielo y se deja durante una hora. Se extrae con éter, se seca sobre cloruro cálcico, se filtra, se evapora el éter y se destila al vacío. Rendimiento : 18-20 gr. Punto de ebullición : 130°-135°, a 18 mm. ; 120°-124°, a 12 mm. de presión. El cloruro se solidifica a baja temperatura.

Experiencias. Agítese 1 c. c. de cloruro bencenosulfónico con 5 c. c. de amoníaco, lávese con agua el producto de la reacción y recristalícese en agua caliente. Punto de fusión de la bencenosulfamida : 156°.

Viértanse 5 c. c. de ácido clorhídrico concentrado sobre 0,5 c. c. del cloruro bencenosulfónico y añádase algo de granalla de zinc. Calientese. Olor (tiofenol). ¡Vitrina!

Cloruro β -naftalinsulfónico



20 gr. de naftalinsulfonato sódico,

25 gr. de pentacloruro de fósforo.

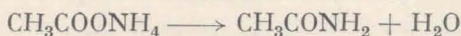
El pentacloruro de fósforo pulverizado se mezcla con la sal naftalinsulfónica desecada, licuándose pronto la masa. (Desprendimiento de ácido clorhídrico. ¡Vitrina!) Calientese luego en baño de agua de media a una hora, y, dejado enfriar, trátase el producto de la reacción con agua de hielo hasta que se haya descompuesto todo el oxiclорuro

de fósforo. Filtrese al vacío el cloruro sulfónico, lávese con agua, escúrrase a la trompa y séquese en desecador de vacío sobre ácido sulfúrico concentrado.

Para purificarlo disuélvase en benceno y precipítese la disolución, filtrada en caliente, con cuatro veces su volumen de éter de petróleo. El cloruro se escurre a la trompa y se seca. Rendimiento: 11-13 gr. Punto de fusión: 76°.

Experiencias. Véase el cloruro bencénosulfónico.

Acetamida



40 gr. de acetato amónico,

30 gr. de ácido acético glacial.

Caliéntense las dos sustancias a 140-150°, durante 30-50 minutos, en un matraz provisto de un termómetro, de una columna de destilación fraccionada, de 25 cm. de longitud (anillos de Raschig), y de otro termómetro dispuesto en la parte alta de esta columna. Se destila el ácido acético que lleva en su parte superior otro termómetro cuya graduación no debe alcanzar nunca valores superiores a 103-105° con relación al segundo termómetro (velocidad en la primera media hora: 20 gotas por minuto). La destilación se interrumpirá cuando la temperatura del matraz llegue a los 223° (unos 45 c. c. de destilado), separando rápidamente la columna para impedir que el líquido condensado en ella caiga de nuevo en el matraz.

Fraccionando el residuo en aparato provisto de refrigerante de aire, pasa la acetamida, a continuación de una escasa cantidad de cabezas, a 197-220°. Enfriese con hielo, filtrense rápidamente los cristales en un Buchner y lávense repetidamente con éter. Se obtiene acetamida pura. Rendimiento: 20-25 gr. (Eventualmente, se recristalizará en benceno.) Punto de fusión: 82°; punto de ebullición: 223°.

De resultado análogo es la reacción siguiente: Se calientan, durante media hora, a 115°-120°, 43 gr. de carbonato amónico y 140 c. c. de ácido acético glacial; se deja subir la temperatura y se destilan 105 c. c. de líquido. Rendimiento, como antes.

Experiencias. Añádanse, a 0,5 gr. de acetamida, 2 c. c. de solución 2 N de sosa cáustica. No se produce amoníaco hasta que se hierve.

Hiérvanse 0,5 gr. de acetamida con 2 c. c. de ácido sulfúrico 2 N. Déjese enfriar y añádase álcali. ¡ Amoníaco ! (Véase pág. 83.)

Metilamina



20 gr. de acetamida,

54 gr. (18 c. c.) de bromo.

Mézclense la acetamida y el bromo en un matraz de medio litro y añádase una disolución de 20 gr. de hidróxido potásico en 200 c. c. de agua, enfriando con hielo hasta que vire a amarilla la coloración marrón oscura. Caliéntense aparte, en un matraz de litro, 56 gr. de hidróxido potásico con 100 c. c. de agua, a 70°-75° (temperatura del líquido). A esta temperatura se efectuarán las operaciones posteriores. Déjese caer desde un embudo de gotas la disolución primeramente preparada, y digiérase de 15 a 30 minutos, hasta que la mezcla sea casi incolora. Destílese entonces la metilamina usando refrigerante descendente unido a una alargadera que se introduce 1 cm. en una mezcla de 35 c. c. de ácido clorhídrico concentrado y 35 c. c. de agua contenida en un Erlenmeyer. Prolónguese la operación hasta que el líquido que destila no tenga reacción alcalina.

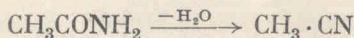
El contenido del Erlenmeyer se evapora a sequedad en baño maría, se hierve el residuo con alcohol absoluto y se filtra en caliente para separar el cloruro amónico (embudo de agua caliente). Concéntrase el filtrado, escúrrase a la trompa el clorhidrato de metilamina separado, lávese con algo de alcohol y séquese en el desecador. Rendimiento : 10-15 gr.

Láminas delicuescentes que funden a 227°.

Experiencias. Viértanse, sobre 0,5 gr. de clorhidrato de metilamina, 2 c. c. de potasa alcohólica (1 : 1) y 2 gotas de cloroformo. Caliéntese en la vitrina. (Formación de isonitrilo ; pág. 61.)

Disuélvase 0,5 gr. de clorhidrato de metilamina en 2 c. c. de agua y añádanse 2-3 c. c. de solución de nitrito. Desprendimiento de nitrógeno (pág. 86).

Acetonitrilo



12 gr. de acetamida,

18 gr. de pentaóxido de fósforo.

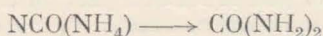
Mézclense, agitando, el pentaóxido y la acetamida en un pequeño matraz de destilación fraccionada, destílese con llama pequeña y con refrigerante descendente el acetonitrilo formado, y agítese bien

el líquido destilado con un volumen igual al suyo de disolución concentrada de carbonato potásico. Decántese el acetonitrilo en un pequeño embudo de separación y destílese en un matraz de destilación fraccionada, también pequeño, con algo de pentaóxido de fósforo. Rendimiento : 5-6 gr.

El acetonitrilo es un líquido incoloro, de olor característico. Punto de ebullición : 82°.

Experiencia. Hiérvase 1 c. c. de acetonitrilo con 3 c. c. de solución 2 N de sosa. Saponificación y desprendimiento de amoníaco (pág. 84).

Urea



20 gr. de cianuro potásico (en 300 c. c. de agua),

33 gr. de permanganato potásico (en 1000 c. c. de agua),

35 gr. de sulfato amónico.

Añádase la disolución de permanganato a la de cianuro potásico, de manera que la operación dure tres horas y la temperatura no suba por encima de 5° (refrigeración con hielo). La disolución de cianato potásico, separada por filtración del bióxido de manganeso, se mezcla con sulfato amónico y se evapora a sequedad al baño maría, en una cápsula de porcelana. El residuo se extrae en caliente con alcohol absoluto, se concentra y se deja cristalizar la urea. Rendimiento : 12 gr.

Prismas incoloros, que funden a 132°.

Experiencias. Mézclase 1 c. c. de una disolución acuosa concentrada de urea con 5 c. c. de ácido nítrico concentrado. Nitrato de urea.

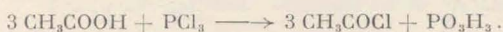
Añádanse, en frío, a 1 c. c. de disolución de urea, 3 c. c. de lejía 2 normal. Se desprende amoníaco tan sólo al calentar!

Mézclense 0,2 gr. de urea con una disolución de 0,1 gr. de nitrito sódico en 10 c. c. de agua y acidúlese con 1 c. c. de ácido acético diluido. Producción de nitrógeno (página 87).

Generalidades

Haluros de ácido. Se obtienen por sustitución del grupo hidroxilo de los ácidos, por los halógenos. Se usan para ello los cloruros de ácido inorgánicos, actuando sobre los ácidos o sobre sus sales.

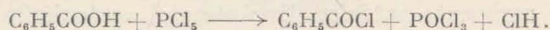
La reacción con el tricloruro de fósforo tiene lugar según la igualdad :



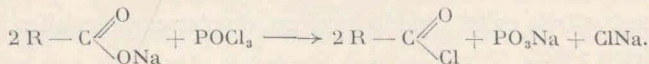
Produciéndose en una reacción secundaria ácido clorhídrico :



El pentacloruro de fósforo lo hace según la igualdad :



También pueden obtenerse los cloruros de ácido haciendo reaccionar el oxiclорuro de fósforo con las sales :

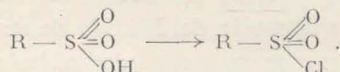


Reaccionando el pentacloruro de fósforo mejor que el tricloruro, se usará el primero para la cloruración de los ácidos aromáticos, que reaccionan difícilmente. Cuando los cloruros de ácido a obtener sean poco volátiles, no se aplicará tampoco el tricloruro, porque el ácido fosforoso fijo, que deja como residuo, dificultaría la separación pura del cloruro ; se acudirá, pues, al pentacloruro, a pesar de que sólo $\frac{1}{5}$ de su halógeno sirva para la reacción, pues, en cambio, el oxiclорuro, de punto de ebullición bajo, se elimina fácilmente.

Empleando el cloruro de tionilo se forman tan sólo, además del cloruro de ácido, productos gaseosos, por lo que se usa frecuentemente con ventaja :



En la cloruración de los ácidos sulfónicos se producen sulfocloruros :

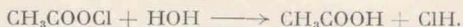


El halógeno del radical —C—Cl , debido al doble enlace del



oxígeno, se encuentra débilmente unido al carbono y es, por lo tanto, fácilmente separable. Por ello, los haluros de ácido tienen tanta capacidad de reacción.

El agua, en general, los descompone rápidamente en el ácido correspondiente y ácido clorhídrico :

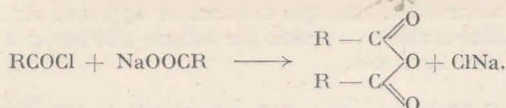


Con los alcoholes forman ésteres :

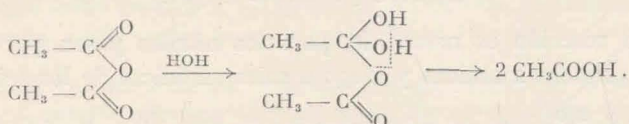


Esta reacción, debido a que los ésteres benzoicos, y especialmente los de los alcoholes aromáticos (fenoles), cristalizan muy bien, se usa con frecuencia para la caracterización de los alcoholes. (Schotten-Baumann.)

Anhídridos de ácido. Prodúcense al calentar los cloruros de ácido con las sales de los ácidos orgánicos :

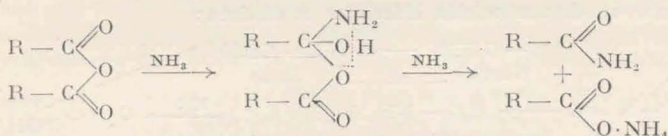


Los anhídridos, igual que los cloruros, se descomponen lentamente con el agua (compruébese), que se suma, abriéndolo, a uno de sus grupos carbonilo. El producto resultante, inestable (dos grupos hidroxilos en un mismo átomo de carbono), se descompone en dos moléculas de ácido :

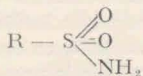


Con los alcoholes reaccionan los anhídridos análogamente, formándose una molécula de éster y otra de ácido.

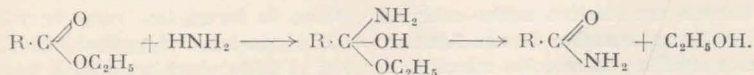
Amidas. Resultan de la acción del amoníaco sobre los cloruros de ácido y sobre los anhídridos :



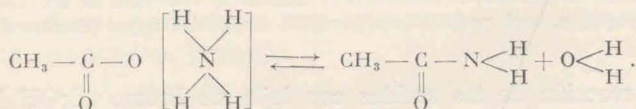
Con los sulfocloruros se producen, análogamente, sulfamidas :



Las amidas se obtienen también por aminólisis de los ésteres :



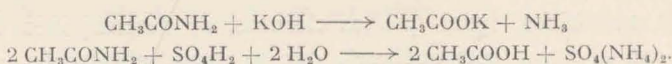
El método de obtención más importante es el de calentamiento de las sales amónicas de los ácidos :



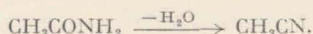
Como el agua formada saponifica a la amida, la reacción es reversible. La aparición del estado de equilibrio se acelera por la adición de ácido acético glacial.

Destilando continuamente el agua que se forma se logra una transformación casi cuantitativa de la sal amónica en amida, por haberse alterado el equilibrio de un modo favorable a su formación.

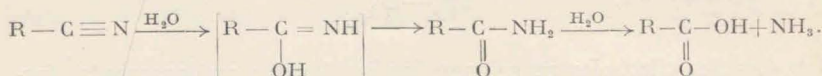
Las amidas se saponifican con los ácidos y con los álcalis :



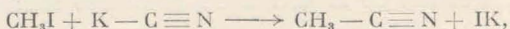
Por la acción de sustancias absorbentes del agua (P_2O_5) producen los nitrilos :



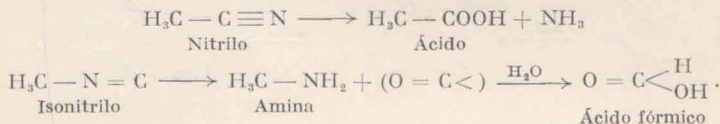
Esta reacción es reversible, pues los nitrilos pasan por saponificación primero a amidas y luego a sales amónicas de los ácidos :



Los nitrilos se producen también haciendo reaccionar los haluros alcohólicos con el cianuro potásico :



formándose, como productos secundarios, los isonitrilos $\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}$. En los nitrilos el radical alcohilo va unido al carbono; en los isonitrilos, al nitrógeno, y, por lo tanto, su descomposición hidrolítica es distinta :



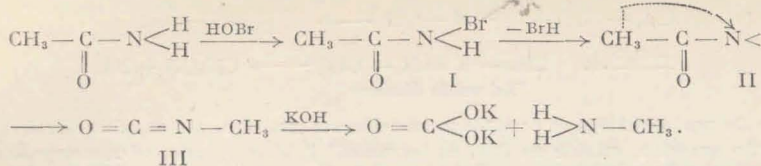
La combinación hidrogenada correspondiente a los nitrilos, el ácido cianhídrico $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, reacciona muchas veces según la fórmula $\text{H}-\text{N}=\text{C}$. El ácido es una mezcla de las formas nitrilo e isonitrilo, en equilibrio que se establece rápidamente y que es absolutamente favorable a la primera :



Cuando un reactivo actúe solamente sobre la forma iso, como la velocidad de transformación de una forma en otra es grande, se regenerará inmediatamente aquella y la reacción marchará como si el ácido cianhídrico fuese forma iso pura.

A causa de esta velocidad de transformación es químicamente imposible la separación en el ácido cianhídrico de las formas nitrilo e isonitrilo. Estas isomerías reciben el nombre de *tautomerías*. Cuando la velocidad de transformación sea más pequeña, será posible la separación de los isómeros (desmotropía, página 132).

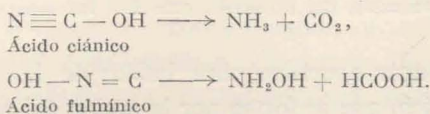
Por reacción de las amidas con lejía de bromo (BrOH libre y activo) prodúcense las aminas, separándose un átomo de carbono en forma de anhídrido carbónico (A. W. Hofmann) :



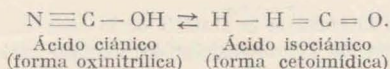
A partir de la acetamida prodúcese N-bromoacetamida (I); por la acción del álcali se separa ácido bromhídrico, y el radical intermedio formado, con nitrógeno monovalente (II), se estabiliza en forma de éster del ácido isociánico (III), que se saponifica, finalmente, con el álcali produciendo amina y ácido carbónico.

Teniendo en cuenta las dos fórmulas del ácido cianhídrico, $\text{N} \equiv \text{C} - \text{H}$ y $\text{H} - \text{N} = \text{C}$, deberán obtenerse dos oxidervados, que son los ácidos ciánico y fulmínico, respectivamente.

La hidrólisis de los dos isómeros da, en un caso, amoniaco y ácido carbónico, y en el otro, hidroxilamina y ácido fórmico:

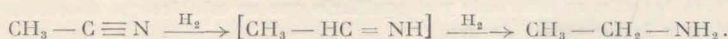


Pero para el mismo ácido ciánico se conocen dos formas estructurales distintas, con sus derivados, siendo, como el ácido cianhídrico, una mezcla de los dos isómeros en equilibrio, que se transforman rápidamente uno en otro:



Las sales se derivan del ácido ciánico; por ejemplo, $\text{N} \equiv \text{C} - \text{OK}$, y los ésteres, del isociánico; por ejemplo, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O}$. (Véase, anteriormente, su saponificación en aminas.)

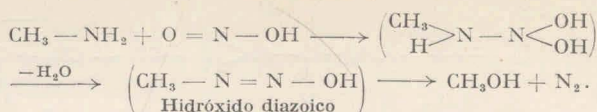
Las aminas primarias se obtienen también por reducción de los nitrilos (Mendius):



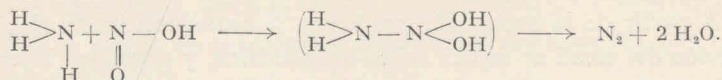
Acercas de su obtención por la acción de los haluros de alcoholilo sobre el amoniaco, con formación de aminas primarias, secundarias y terciarias, véase la página 26.

Una de las propiedades más interesantes de las aminas es su reacción con el ácido nitroso.

Las aminas primarias se unen a la doble unión $\text{N} = \text{O}$ del ácido nitroso, formando productos inestables con doble enlace $\text{N} = \text{N}$, que se descomponen, en las condiciones de la reacción, en nitrógeno y alcohol:

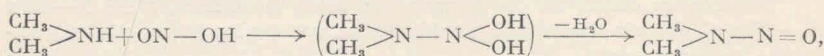


De modo análogo se produce la reacción del amoníaco con el ácido nítrico; el nítrico amónico, estable en frío, es termolábil y, al calentarlo, se descompone en agua y nítrógeno:



(Compárese con la diazotación de las aminas primarias aromáticas: pág. 152.)

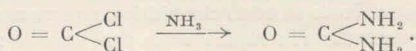
Las aminas secundarias forman nitrosaminas



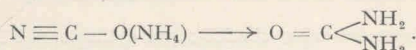
y las aminas terciarias no reaccionan con el ácido nítrico.

Acerca de la reacción del isonitrilo, que dan las aminas primarias, véase página 61.

Éste es el lugar oportuno para hablar de la urea, la diamida del ácido carbónico, que se forma por la acción del amoníaco sobre el fosgeno (dicloruro del ácido carbónico):



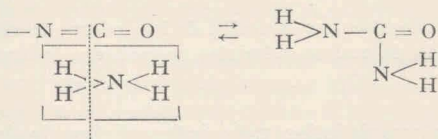
Históricamente es interesante la síntesis de la urea descubierta por Wöhler en 1828, por transformación intramolecular del cianato amónico:



Debido a la tautomería existente en el ácido cianico (pág. 85), en la solución de cianato amónico se establece un equilibrio entre los dos iones:

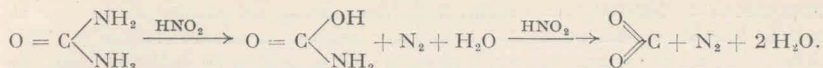


El ion amónico y el isocianico se unen dando lugar a la urea (reacción bimolecular). Esta reacción es reversible y el equilibrio que se establece es absolutamente favorable a la formación de urea:



Si en la molécula de la urea se une un grupo amino con un ácido, formando sal, el segundo grupo amino no puede salificarse ya, por quedar con una basicidad muy débil, análoga a la de las amidas. Por esto es la urea una base monoácida. (Por ejemplo, nitrato de urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$). Como amida, se descompone en amoníaco y ácido carbónico por la acción de los álcalis y de los ácidos. Su reacción

con el ácido nitroso es idéntica a la de las aminas primarias, formándose ácido carbónico, nitrógeno y agua :

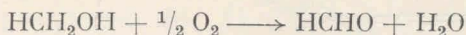


(Acerca del empleo de esta reacción, véase nitrato de etilo, pág. 72).

En la industria se prepara la urea en grandes cantidades (para usarla en agricultura) a partir del anhídrido carbónico y del amoníaco, a 140° y a presión, produciéndose, sucesivamente, carbonato y carbamato amónicos. (Su importancia fisiológica véase en la pág. 220).

Aldehidos y cetonas

Formaldehido



100 c. c. de alcohol metílico.

Aparato de la figura 36 : frasco lavador con ácido sulfúrico concentrado ; matraz de boca ancha de 250 c. c. de capacidad, con tubo aductor y tubo acodado de 1 cm. de diámetro, terminado en capilar de 1 mm. aproximadamente ; tubo de vidrio difícilmente fusible (tubo de combustión), de unos 30 cm. de longitud, provisto en su tercio inferior de una espiral de cobre de 3 cm. (preparada con tela metálica de cobre) ; refrigerante y dos frascos lavadores introducidos en una mezcla frigorífica.

Introdúzcase el matraz redondo con el alcohol metílico lo más profundamente posible en un baño de agua, a 45-47°, manténgase bien constante la temperatura y pásese por el aparato, mediante la trompa, una fuerte corriente de aire. Cuando esté ya todo lleno de la mezcla de alcohol y de aire, se empezará a calentar, primero suave, y fuertemente después, la espiral de cobre, hasta que se ponga al rojo y se inicie la reacción. Se regula entonces la corriente de aire de tal manera, que el calor producido por la reacción baste para mantener al rojo la espiral, sin necesidad de calentarla. Cuando todo el alcohol metílico se haya evaporado, se encontrarán en los colectores donde se recoge el líquido destilado, unos 100-110 c. c. de disolución de formaldehido al 30 %.

Téngase en cuenta lo siguiente : Se necesita medio mol de oxígeno para transformar un mol de alcohol metílico en formaldehido, y como se trabaja en fase gaseosa, para una parte en volumen de alcohol metílico será necesaria, según la ley de Avogadro, media parte de oxígeno, también en volumen, o dos y media de aire. Una mezcla de estas proporciones consta de 28,5 % de alcohol y 71,5 %

de aire, en volumen. Como en toda mezcla gaseosa existe proporcionalidad entre los volúmenes de los componentes y sus tensiones parciales, tendremos que, a una presión atmosférica de 740-750 mm. de Hg, la tensión parcial del alcohol metílico en la mezcla referida deberá ser de 212-215 mm., o sea que el alcohol metílico y el aire deberán mezclarse a una temperatura en la cual la tensión de vapor de aquél sea de 212-215 mm., lo que tiene lugar a los 37°-38°. Sin embargo, calentamos el alcohol a 45°-47°, porque con nuestro método no se produce ninguna saturación absoluta en alcohol metílico del aire y, por otro lado, los vapores se enfrían mientras llegan al catalizador.

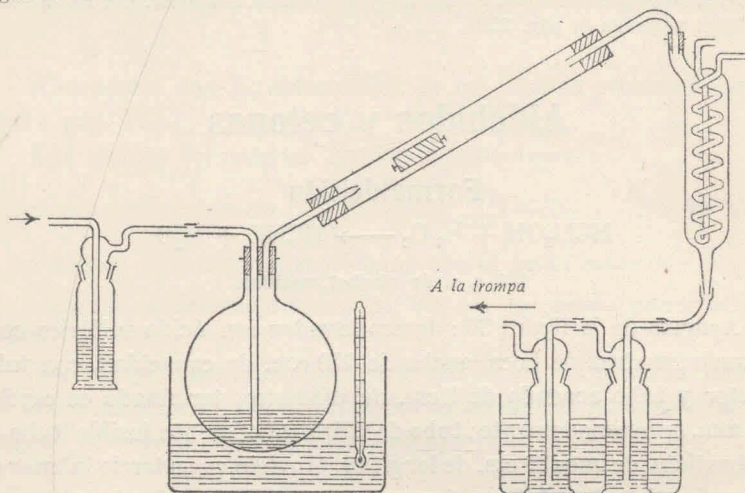
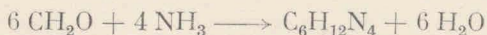


FIG. 36

Si la temperatura del baño descende, la mezcla gaseosa se hace más rica en aire, acercándose su composición al límite de la mezcla explosiva, cuya composición óptima es de 1 volumen de alcohol metílico y 5 volúmenes de aire. En esta mezcla existe oxígeno suficiente para quemar todo el alcohol, hasta agua y anhídrido carbónico. Además, el alto calor de esta combustión determina una considerable elevación de la velocidad de reacción; ambos factores actúan continuamente en la misma dirección, y la reacción, cada vez más violenta, termina en explosión.

Para evitar que la llama explosiva se introduzca en el matraz y lo destruya, nos servimos del principio de Bunsen, sobre la salida de las mezclas explosivas por orificios capilares. La velocidad de salida de la corriente gaseosa es mayor que la de propagación de la onda explosiva y no puede haber rotura.

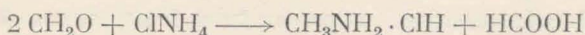
Hexametenotetramina



La disolución de formaldehído obtenida se evapora a sequedad, en baño maría, con un exceso de amoníaco concentrado y se cristaliza el residuo en alcohol acuoso. (Determinación del rendimiento en formaldehído.)

Experiencia. Poder reductor de la formalina. Láyese un tubo de ensayo con lejía hirviente y con agua después. Pónganse en él 5 c. c. de solución diluída de nitrato de plata y añádase solución concentrada de amoníaco hasta redisolución. Agréguese 1 c. c. de formalina diluída y caliéntese en baño maría. Espejo de plata.

Metilamina



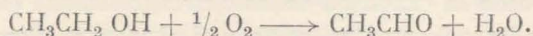
100 gr. de cloruro amónico,

100 c. c. de solución de formaldehído al 40 %.

Destílese totalmente la mezcla de cloruro amónico y formalina en un matraz de destilación fraccionada, en baño de vapor, y caliéntese luego sobre tela metálica hasta que el termómetro introducido en el líquido marque los 104°. Manténgase esta temperatura hasta que la destilación cese de nuevo y evapórese el residuo a sequedad en baño de agua.

La mezcla de cloruro amónico y de clorhidratos de mono y dimetilamina se trata con 40 c. c. de cloroformo y se pasa todo a un mortero, con otros 40 c. c. más de cloroformo, que habrán servido para lavar. Se machaca bien, con lo que se disuelve el clorhidrato de dimetilamina. El residuo insoluble, escurrido a la trompa, se trata dos o tres veces sucesivas con 100 c. c. de alcohol, hirviendo a reflujo; se filtra en caliente (embudo de agua caliente) y se deja enfriar el líquido. Cristaliza el clorhidrato de monometilamina; fíltrese al vacío, lávese con éter y séquese. Rendimiento: 20-25 gr. Punto de fusión: 227°.

Acetaldehído



100 gr. (125 c. c.) de alcohol al 96 % ,

270 gr. (150 c. c.) de ácido sulfúrico concentrado,

200 gr. de bicromato sódico,

420 c. c. de agua,

100 c. c. de éter, bien seco.

Aparato de la figura 37: un matraz de litro, de boca ancha, cuyo tapón (que debe cerrar bien) está atravesado por un tubo de dos ramas, provisto, en la vertical, de un embudo de gotas y un tubo aductor de gases y, en la lateral, de un largo refrigerante de Liebig, que en invierno puede alimentarse con agua de la conducción general.

En verano, para que el agua tenga de 5 a 10°, se la hace pasar previamente por un serpentín metálico sumergido en un baño de hielo. Un termómetro penetra hasta la mitad del tubo del refrigerante sujeto con un hilo al tapón superior del mismo. A continuación hay un tubo en U, de 15 cm. de altura, lleno de cloruro cálcico, para absorber el alcohol y el agua formados, unido a su vez a un refrigerante descendente en comunicación, por un tubo de goma, con dos frascos lavadores, que contienen cada uno 100 c. c. de éter seco, mantenido

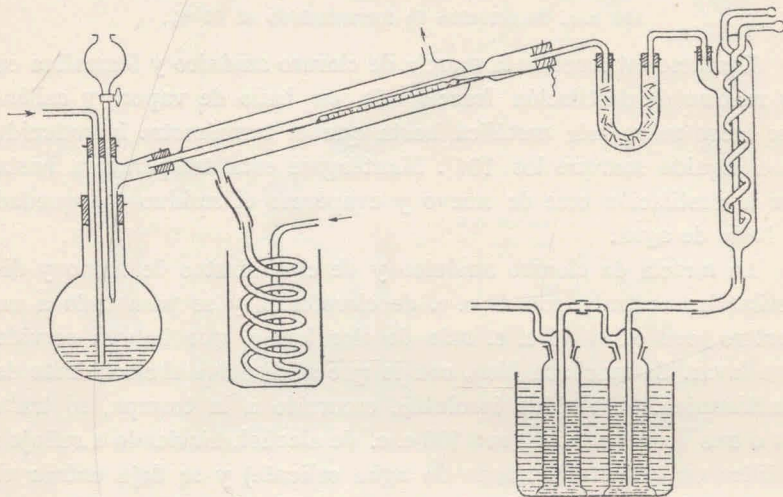


FIG. 37

durante la operación por lo menos a -15° , por medio de una buena mezcla frigorífica.

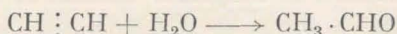
Comprobada la exactitud de los cierres (colodión), se hace circular agua por los refrigerantes, se pone el agua y el dicromato en el matraz y se calienta en embudo de Babo hasta que empiece la ebullición. Retírese entonces la llama y déjese gotear lentamente la mezcla, aún caliente, de alcohol y ácido sulfúrico, mientras se arrastra, con una rápida corriente de anhídrido carbónico, el aldehído formado, para evitar su ulterior oxidación. A la velocidad relativamente grande de la corriente no se condensa el aldehído en los refrigerantes, sino que se disuelve en el éter de los lavadores. La mezcla de alcohol y ácido sulfúrico debe gotear de tal modo que el contenido del matraz se mantenga en ebullición, señalando el termómetro del refrigerante 30° , aproximadamente. Al cabo de media hora se ha aña-

dido ya toda la mezcla y se desaloja completamente el aldehido haciendo pasar durante diez minutos más la corriente de anhídrido carbónico. Se separan los frascos lavadores, se interrumpe la corriente de anhídrido carbónico y se pasa la disolución etérea a un vaso de precipitados.

Se satura con gas amoníaco (de un obús) la disolución etérea, enfriada con mezcla frigorífica, formándose aldehido-amoníaco. Es muy conveniente hacer llegar el gas a través de un embudo de cristal invertido, cuyo borde se sumerge en el líquido 1 cm. (¡Vitrina; sin mecheros!) Si no se dispusiese de obús de amoníaco, se acude al calentamiento de su disolución concentrada comercial en baño de vapor, secándolo con una torre de cal sodada. La disolución etérea, saturada ya con amoníaco, se mantiene todavía una hora en la mezcla frigorífica y se recogen en un Buchner los cristales separados. (Si se ha procedido bien, una muestra del filtrado no debe precipitar por la adición de gas amoníaco.) Lavados con éter y secados en desecador de vacío sobre ácido sulfúrico, forman un preparado puro, que es estable, cerrado, durante bastante tiempo. Cuando es impuro, pronto pardea.

Para obtener acetaldehido puro, se disuelven 20 gr. del preparado amoniacal en su peso de agua, se añade 20 gr. de una mezcla fría (11 c. c.) de ácido sulfúrico concentrado y 40 c. c. de agua, y se destila el aldehido en baño de agua y corriente de CO_2 , recogiénolo en un Erlenmeyer, con tubuladura lateral provista de tubo de cloruro cálcico, rodeado de mezcla frigorífica. Se va elevando la temperatura hasta que empiece a hervir el agua del baño, en cuyo momento se interrumpe la destilación. El líquido destilado se seca con cloruro cálcico y se rectifica en baño de agua calentado a 30° . El aldehido anhidro hierve a 21° .

Acetaldehido a partir del acetileno ⁽¹⁾



Disuélvase 1 gr. de sulfato mercúrico en una mezcla de 90 c. c. de agua y 5 c. c. de ácido sulfúrico concentrado, y cuando todo se ha disuelto, se añaden aún 45 c. c. de ácido sulfúrico. Llénese con esta solución catalizadora, un Erlenmeyer con tubuladura lateral, de medio litro, cuyo tapón de goma esté atravesado por un tubo aductor del

(¹) Este método ha sido propuesto por el Dr. E. EBERLIN, de la Escuela Técnica Superior de Karlsruhe.

acetileno (véase su obtención en la pág. 22), tomado de un obús o de un gasómetro de vidrio, intercalando entre este depósito y el Erlenmeyer un contador de burbujas, no excesivamente pequeño, lleno de agua. Al tubo lateral del Erlenmeyer va unido un tubo ancho, de dos bolas, que sirve como detentor de gotas. Siguen a continuación dos frascos lavadores, cada uno con 20 c. c. de agua, introducidos en hielo, para la absorción del acetaldehído. Se pone el Erlenmeyer algo inclinado en el interior de un recipiente metálico, con un poco de agua, y se tapa con un paño, para evitar que el agua salpique al agitar (fig. 38).

Desalójese con acetileno el aire del aparato, agítese intensa y mecánicamente el recipiente metálico y regúlese la corriente gaseosa

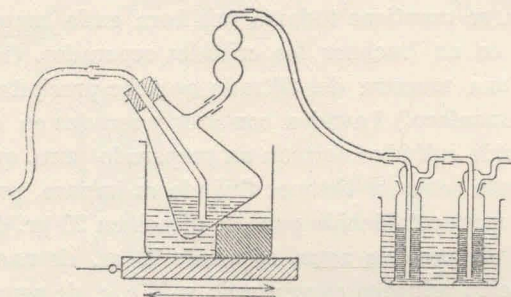


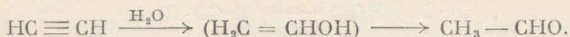
FIG. 38

de tal modo, que aproximadamente se desprenda una burbuja cada cinco segundos en el último frasco lavador. Agitando con velocidad suficiente se logra una absorción de 10-12 litros de acetileno por hora. Transcurrida una hora se interrumpe la absorción, se reúne el contenido del frasco aspirador con el de los frascos lavadores y se procede con gran rapidez a la descomposición de la sal compleja de mercurio, por calefacción en el aparato descrito en el primer método. El aldehído se aísla en forma de aldehído-amoniaco. Rendimiento : 80 % del acetileno absorbido, cuya cantidad depende de la velocidad de agitación.

Experiencias. Mézclase 1 c. c. de acetaldehído recién destilado con unas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Intensa ebullición y polimerización hasta formar paraldehído (pág. 95).

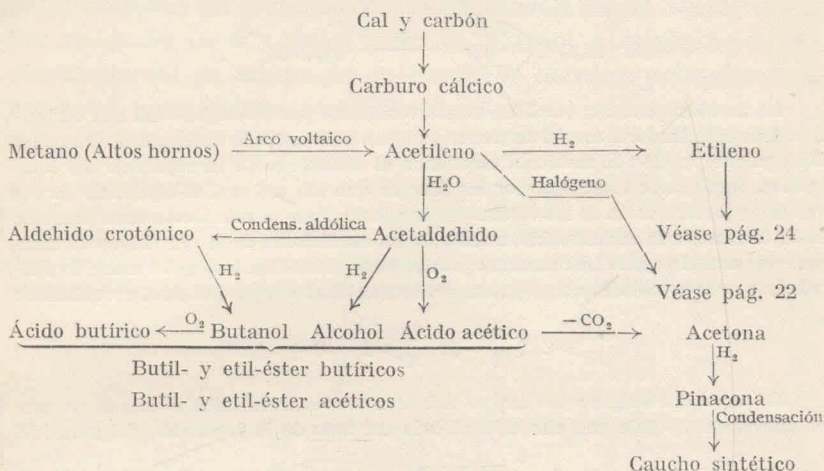
1 c. c. de acetaldehído, en 5 c. c. de agua, se calienta con medio centímetro cúbico de disolución diluida de sosa cáustica. Coloración amarilla ; olor irritante de aldehído crotónico ! Acetaldehído con 1 c. c. de lejía cáustica al 50 % : resina de aldehído (pág. 109).

La obtención del acetaldehído a partir del acetileno tiene gran importancia práctica. Esquemáticamente, por adición de agua, se forma el alcohol vinílico hipotético, que se transforma luego en acetaldehído :



La acción catalítica de las sales mercúricas en esta reacción se atribuye a la formación de complejos intermediarios de mercurio, cuya naturaleza no ha sido puesta en claro todavía.

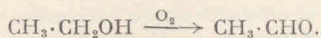
El esquema siguiente nos da una visión de conjunto de los productos industriales obtenidos a partir del acetileno :



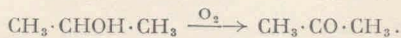
Generalidades

La formación y las propiedades de los aldehidos y de las cetonas deben estudiarse conjuntamente, por ser ambos combinaciones carbonílicas.

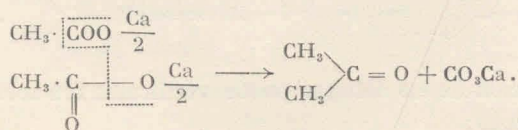
Los aldehidos se forman al oxidar los alcoholes primarios :



Las cetonas se obtienen análogamente de los alcoholes secundarios :



También resultan de la destilación seca de las sales cálcicas de los ácidos (acetona a partir del acetato cálcico) :

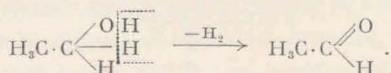


Un método de obtención común a los aldehidos y a las cetonas es la saponificación de las parafinas dihalogenadas :

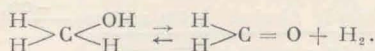


Véanse otras síntesis en las páginas 170, 172.

El método usual de obtención de los aldehidos es la oxidación de los alcoholes, en la cual el oxidante toma el hidrógeno del alcohol, formando agua (deshidrogenación de Wieland) :

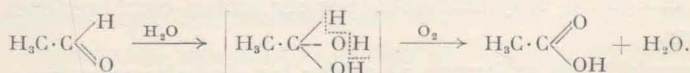


La deshidrogenación también puede verificarse por el oxígeno del aire en presencia de catalizadores metálicos (cobre y plata). Esta catálisis heterogénea se explica del siguiente modo : la molécula alcohólica es adsorbida en la superficie del catalizador, haciéndose inestable, por las fuerzas que allí actúan, el equilibrio de sus valencias (deformación de las órbitas electrónicas). Esto se manifiesta exteriormente en la formación de acetaldehido, estable en las condiciones de la reacción, y en la separación de hidrógeno. La reacción opuesta, o sea la hidrogenación del aldehido a alcohol, se acelera también catalíticamente, estableciéndose, por lo tanto, el equilibrio :

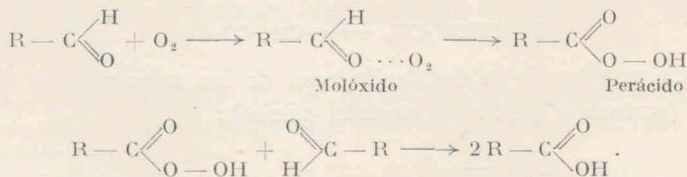


El papel del oxígeno del aire se reduce a convertir en agua el hidrógeno desprendido, corriéndose con ello el equilibrio del lado de la formación del aldehido.

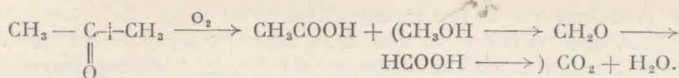
La oxidación ulterior de los aldehidos conduce a los ácidos orgánicos. También aquí se trata de una deshidrogenación de la molécula aldehídica (hidratada) :



Es característica de los aldehidos su autooxidación en presencia del oxígeno del aire. Con un mol de oxígeno se convierten dos moles de aldehido en dos de ácido. Primero se une un mol de oxígeno al grupo carbonilo del aldehido, dando un óxido molecular, que se transpone en un perácido :

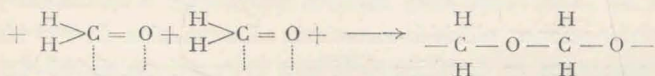


La oxidación de las cetonas puede verificarse tan sólo destruyéndose la molécula :

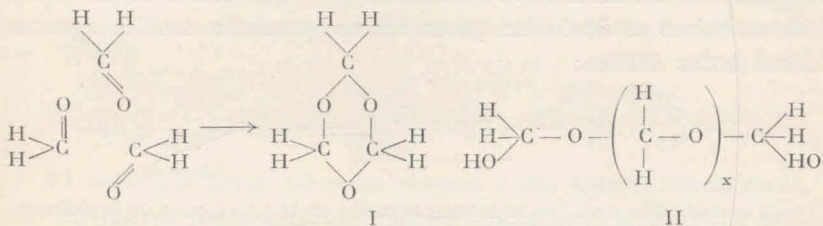


De este modo y a partir de la acetona se obtienen ácido acético y anhídrido carbónico y agua, procedentes los últimos de la oxidación del ácido fórmico, formado a través del alcohol metílico y del aldehído fórmico.

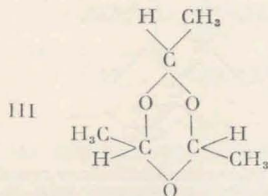
Polimerización. La capacidad de polimerización de los aldehídos alifáticos, o sea la unión reversible de varias moléculas, se explica por la tendencia del grupo carbonilo reaccionable (según Thiele, valencias residuales en el carbono y en el oxígeno) a estabilizarse con desplazamiento de enlaces. De este modo se obtienen oximetileno, a partir del formaldehído, según el esquema :



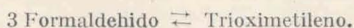
Por unión de tres moléculas de formaldehído fórmase el anillo simétrico del trioximetileno (I), y por unión de muchas, se originan los polioximetileno (II), largas cadenas en que alternan el carbono y el oxígeno (Staudinger) :



Lo mismo ocurre con el acetaldehído. Con tres moléculas se originan el paraldehído, líquido (III) y su isómero estérico, el metaldehído cristalizado :



Es característica la existencia de un equilibrio entre las formas monómeras y polímeras, por ejemplo :

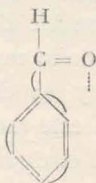


Según la ley de las masas, tenemos :

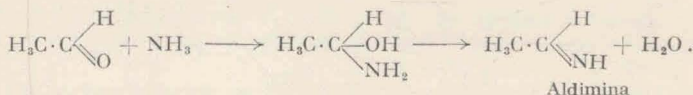
$$\frac{C_{\text{trioximetileno}}}{C_3 \text{ formaldehído}} = K;$$

de donde se deduce que si, por ejemplo, destruimos el equilibrio formaldehido-trioximetileno, arrastrando el primero, para regenerar aquél tendrá que despolimerizarse el trioximetileno. (Conversión, por el calor, del trioximetileno en formaldehido.) Análogamente los ácidos y los álcalis diluidos actúan despolimerizando.

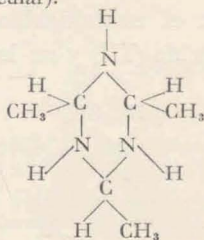
Las cetonas, más saturadas termodinámicamente, no presentan capacidad de polimerización, y lo mismo les ocurre a los aldehidos aromáticos, que, según Thiele, son más saturados que los alifáticos :



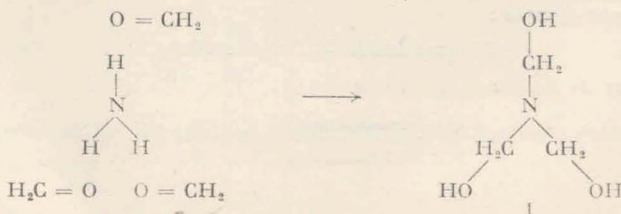
Combinaciones aldehido-amoniaco. La reacción de los aldehidos con el amoniaco es también debida a la reaccionabilidad del doble enlace $C=O$. El producto formado tiene en un mismo átomo de carbono un grupo hidroxilo y otro amino. Por la pérdida de agua originan una aldimina que se estabiliza por polimerización. Los aldehido-amoniaco se desdoblan ya en sus componentes con los agentes hidrolizantes débiles :

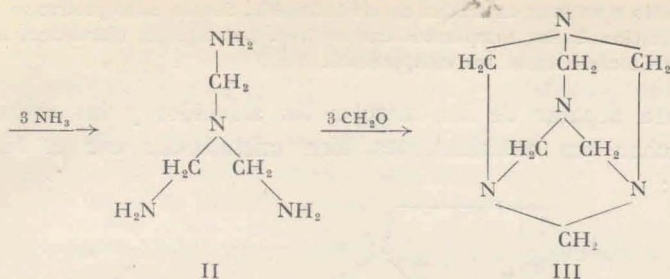


El acetaldehido-amoniaco se forma por unión de tres moléculas de la aldimina (determinación del peso molecular).



En la unión del aldehido fórmico con el amoniaco reaccionan tres moles del primero con uno del segundo, formando un trimetilol-derivado (I), cuyos tres grupos hidroxilos se condensan con otros tres moles de amoniaco (II) :

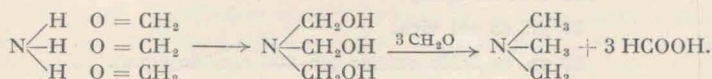




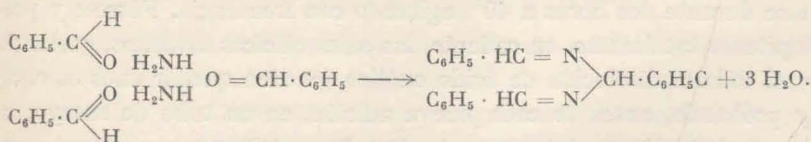
Tres moles de formalina se condensan con los tres grupos amino de la molécula, produciéndose la configuración estéricamente muy simétrica de la hexametileno-tetramina, en la cual los seis átomos de carbono se encuentran en los vértices de un octaedro y los cuatro de nitrógeno alternativamente en las caras (III). La hexametileno-tetramina se usa mucho en medicina, como desinfectante, con el nombre de *urotropina*.

La metilación de las sales amónicas por la formalina básase en una reacción análoga, produciéndose simultáneamente las sales de las mono, di y trimetilaminas.

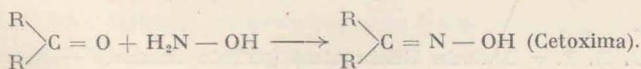
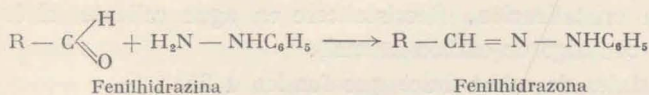
Los compuestos metilalcohólicos primeramente formados son reducidos por más formalina, originándose correlativamente grupos metilo y moléculas de ácido fórmico :



El amoniaco actúa sobre las cetonas como agente condensante, produciendo compuestos básicos. Con los aldehidos aromáticos, en cambio, lo hace según otro esquema. Así, por ejemplo, obtiéndose la hidrobenzoamida a partir del aldehido benzoico :

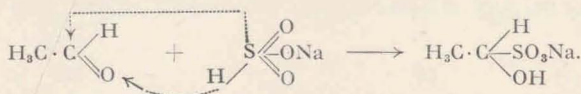


Los aldehidos y las cetonas reaccionan también con las hidracinas (fenilhidracina) y con la hidroxilamina, originando las hidrazonas y las oximas, respectivamente :



Debido a su gran capacidad de cristalización, úsanse estos productos para la caracterización de los compuestos carbonílicos. Los agentes hidrolíticos los descomponen fácilmente en sus componentes.

Para separar de las mezclas los aldehidos y las cetonas se aprovechan sus combinaciones bien cristalizadas con el bisulfito sódico :



Estos compuestos se descomponen hidrolíticamente con facilidad, pues la fuerte adhesión del grupo sulfónico al carbono alifático se debilita en presencia del grupo hidroxilo (Raschig; véase también aldehido-amoniaco, pág. 96).

Pentaeritrita (D. R. P. 390 622)⁽¹⁾



340 gr. de disolución de formalina al 35 % ,

45 gr. de acetaldehido,

800 c. c. de agua,

35 gr. de cal viva,

68 gr. de ácido oxálico (en 300 c. c. de agua).

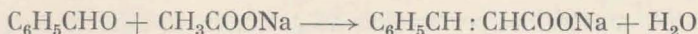
Mézclense la disolución de formalina y el acetaldehido con la mitad del volumen de agua indicado en la fórmula, caliéntese a 25° y añádase lentamente, manteniendo la misma temperatura y agitando, una lechada de cal obtenida con la cal viva y el resto del agua. Caliéntese durante dos horas a 40°, agitando con frecuencia. Filtrese y precipítense totalmente, en caliente, las sales cálcicas disueltas, gastando casi toda la disolución de ácido oxálico (pueden quedar unos 30 c. c.) y probando, antes de cada nueva adición, en un tubo de ensayo, si la precipitación es total (eventualmente centrifugando a mano).

Después de filtrar, evapórese el líquido en baño de agua, hasta aparición de cristales, déjese enfriar y escúrranse los cristales a la trompa. Por nueva evaporación de las aguas madres se obtiene una segunda cristalización. Recristalícese en agua caliente (si fuese necesario, con algo de carbón animal).

Cristales de sabor dulce que funden a 253°.

(1) D. R. P. = Deutsche Reichspatent (patente alemana). — N. del T.

Ácido cinámico



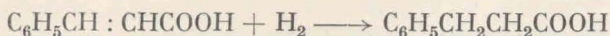
- 20 gr. de aldehído benzoico, recién destilado,
 10 gr. de acetato sódico anhidro, pulverizado,
 30 gr. de anhídrido acético, recién destilado.

Mézclense las tres substancias en un pequeño matraz de fondo redondo, al que se adapta un refrigerante de reflujo, provisto de un tubo de cloruro cálcico, y caliéntese a 180° durante ocho horas, en baño de aceite. El producto de la reacción, aún caliente, se pasa a un matraz de litro, se alcaliniza con disolución de carbonato sódico y se destila en corriente de vapor de agua el benzaldehído sobrante. Filtrese el residuo de la destilación de las impurezas oleosas, y trátese el líquido, caliente todavía, con ácido clorhídrico para precipitar el ácido cinámico. Una vez frío, se filtra al vacío el producto impuro y se recristaliza en agua caliente (si es necesario, con adición de una pequeña cantidad de carbón animal). Rendimiento: unos 15 gr. Prismas incoloros que funden a 133°.

Experiencias. Disuélvase algunos decigramos de ácido cinámico en 5 c. c. de disolución de carbonato sódico y añádase disolución diluída de permanganato. Desaparece el color, precipitándose bióxido de manganeso (pág. 21).

Disuélvase algo de ácido cinámico en 5 c. c. de cloroformo, y añádase una disolución clorofórmica de bromo, diluída. Desaparece el color (pág. 24).

Ácido hidrocinámico



El aparato de hidrogenación consta de dos partes: gasómetro y vasija de hidrogenación. Para lo primero se usa una probeta graduada, de un litro, invertida, unida a un soporte mediante un anillo en la parte superior, y unas pinzas en la inferior, sirviendo de vaso de nivel un frasco tubulado, de un litro también. El tubo de gases tiene dos llaves, *A* y *B* (véase fig. 39 a); la primera sirve para dar entrada al hidrógeno, que se toma de un obús, haciéndolo pasar por un lavador con permanganato; la segunda llave pone en comunicación el gasómetro y la vasija de hidrogenación mediante un tubo de goma. Como vasija de hidrogenación se usa una de forma llamada de pato, o bien otra que recuerda una pera o bombilla, con tubo lateral soldado (fig. 39 b). La agitación se hace con un electromotor, que

mueve una excéntrica, unida rígidamente a la vasija de hidrogenación. Ésta adquiere así un movimiento pendular alrededor de su tubo horizontal, mantenido, por un aro de goma, en el cojinete formado por un tubo de taladracorchos o de vidrio. Un tapón, atravesado por éste, permite, mediante unas pinzas, sujetar la pera a un soporte. Durante la agitación se estabilizan los soportes con pesos de plomo.

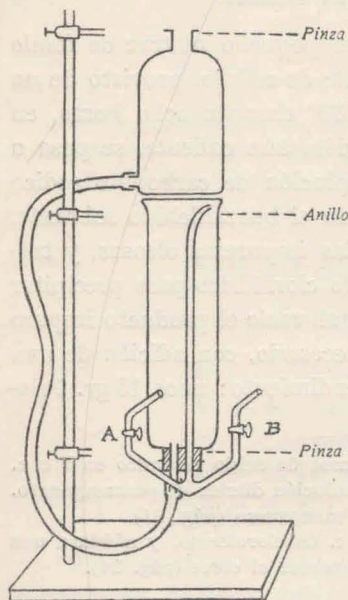


Fig. 39 a

Antes de empezar la hidrogenación debe comprobarse si el aparato cierra bien. Para ello se baja el frasco de nivel, produciendo una depresión en el gasómetro, lleno de agua; se introduce hidrógeno, por A, hasta llenarlo; se cierra A, se sube el frasco de nivel, se abre B y se deja desprender el gas a través de la pera. Se repite la operación dos veces para desalojar todo el aire. Se cierra el tubo lateral de la pera con un trozo de tubo de goma y unas pinzas de presión, se lee el volu-

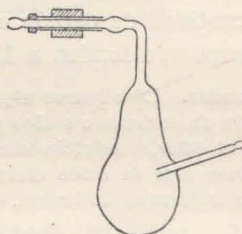


Fig. 39 b

men de hidrógeno a la presión atmosférica (el mismo nivel de agua en el gasómetro y en el frasco de nivel) y se agita la pera durante un cuarto de hora; el volumen debe permanecer constante. Entonces se cierra B; se introduce, valiéndose de un embudo pequeño (tubo de ensayo estirado), por el tubo lateral de la pera, cuyo trozo de goma se ha separado, el catalizador y la disolución de la substancia a hidrogenar; se hace pasar hidrógeno, abriendo B de nuevo, y se cierran B y el tubo lateral. Se llena otra vez el gasómetro por A y se lee el volumen. Se abre B y se empieza la agitación. El curso de la hidrogenación se representa mediante una gráfica (curva de hidrogenación), tomando como coordenadas el tiempo en minutos y los centímetros cúbicos de hidrógeno gastados.

El catalizador se prepara añadiendo 20 gr. de gel silícico finamente pulverizado o de tierra de infusorios a una disolución de 5 gr. de nitrato de níquel en 50 c. c. de agua. Se agregan después 30 c. c. de amoníaco concentrado y se hace pasar una corriente de aire durante cuatro horas a una temperatura de 70°, para precipitar el hidróxido de

níquel. Se filtra al vacío, se seca a 100° el precipitado, y puesto en un pequeño horno de combustión se reduce en corriente de hidrógeno (frasco lavador con permanganato). En el transcurso de una hora y media se eleva la temperatura hasta unos 400° (termómetro con nitrógeno). El catalizador mantiene su actividad mucho tiempo, guardándolo en un frasco bien cerrado.

Podría también prepararse el catalizador, si fuese necesario, en la misma bombilla de hidrogenación, calentada en baño de arena. El catalizador obtenido a partir del formiato de níquel, tal como se indica en la página 251, es también muy activo.

Para la hidrogenación se usan 5 gr. de catalizador y 5 gr. de ácido cinámico disueltos en 50 c. c. de agua y neutralizados con potasa cáustica. La operación dura unas dos horas (curva de hidrogenación), y el consumo de hidrógeno a la temperatura ambiente es de 800-870 c. c., según sea la presión. Sepárese por filtración el líquido del catalizador y acidúlese con ácido clorhídrico diluido. El ácido hidrocinámico, que primeramente se separa en forma de sustancia oleosa, se solidifica, al enfriar, rascando las paredes con una varilla de vidrio. Se oscurece a la trompa y se recrystaliza en agua caliente. Punto de fusión: 47°. Rendimiento cuantitativo.

Hidrogenación catalítica

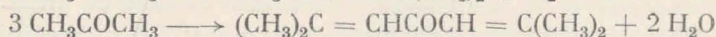
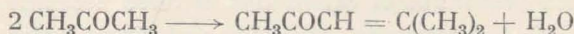
El método de hidrogenación, en fase líquida, con catalizadores metálicos, tiene una gran importancia, tanto en el laboratorio como en la industria. Las sustancias con enlaces no saturados entre carbonos se hidrogenan fácil y rápidamente. La hidrogenación catalítica del doble enlace $C = O$ es, generalmente, más lenta.

Es condición indispensable para la buena marcha de la hidrogenación, la eliminación cuidadosa de toda clase de impurezas en las sustancias, en las vasijas y en los disolventes (tóxicos o venenos de contacto). El endurecimiento de las grasas (Normann), la hidrogenación de la naftalina a tetralina o a decalina (disolvente) y la del carbón, según Bergius y Franz Fischer, tienen una importancia industrial indiscutible.

Ya hemos hablado en otro lugar (véase pág. 94) del mecanismo de la catálisis heterogénea. La reacción química se verifica con una rapidez extraordinaria en la superficie del catalizador, siendo su velocidad, por lo tanto, proporcional a la magnitud de la superficie activa. Procúrese siempre que el metal esté finamente dividido (musgo de platino, de Fokin-Willstätter; metales coloidales, de Paal-Skita). En este sentido actúan la tierra de infusorios y el carbón animal.

Pero, además de la magnitud de la superficie del catalizador, influye también en primer plano sobre la velocidad de la catálisis, la de la difusión de los reactivos al catalizador. De ahí el efecto favorable de la agitación durante la operación. Finalmente, obtiéndose también una aceleración del proceso de hidrogenación por el aumento de la concentración del hidrógeno (hidrogenación a presión).

Óxido de mesitilo y forona ⁽¹⁾



500 c. c. de acetona.

Deséquese la acetona del comercio con carbonato potásico, agitando mecánicamente durante una noche, y destílese. Póngase la acetona en un frasco de litro, con tubo aductor de gases y otro de cloruro cálcico, y enfríese con una mezcla frigorífica. Satúrese entonces con gas clorhídrico producido a partir de los ácidos clorhídrico y sulfúrico (pág. 11). Si la corriente es lo suficientemente intensa, se logra en dos o tres horas. Déjese durante veinticuatro horas en agua con hielo y luego dos días más a la temperatura ambiente.

Viértase, agitando, el líquido de un color oscuro sobre 600 gr. de hielo machacado. La capa superior que contiene el óxido de mesitilo y la forona, se separa y se lava con sosa cáustica hasta que tenga color amarillo claro. Destílese el producto impuro, al que se han añadido 100 c. c. de sosa cáustica concentrada, en corriente de vapor de agua, con lo que se destruyen los compuestos clorhídricos del óxido de mesitilo que aún pudiesen subsistir. Decántese el destilado y séquese con cloruro cálcico. Ensáyese si una muestra precipita cloruro potásico añadiéndole potasa alcohólica. Si lo hiciera, se tratará todo con potasa alcohólica concentrada, hasta que ya no precipite, se agitará con 1000 c. c. de agua y se separará la capa de óxido de mesitilo y de forona. Séquese con sulfato sódico calcinado y destílese fraccionadamente con una columna.

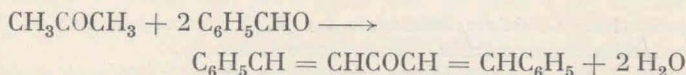
Primeramente — por debajo de los 65° — destila algo de acetona inalterada, subiendo entonces la temperatura lentamente y recogiendo separadamente las porciones que pasan a 120°-140° y 180°-200°, respectivamente. La primera fracción se rectificará de nuevo. La parte que destila entre 129°-131° es óxido de mesitilo; rendimiento: 200 gr.

(1) Acerca de su síntesis, a partir de la acetona, por la acción del Cl_3Al , véase el trabajo de los Dres. J. Giral y E. Caballero, presentado al Congreso de Ciencias de Zaragoza, 1908. III; pág. 68. — *N. del T.*

La que hierve a superior temperatura se rectifica también y se recoge a 188°-194°. Introduciendo este destilado en una mezcla frigorífica cristaliza casi toda la forona, que se separará de las aguas madres por rápida aspiración.

El óxido de mesitilo es un líquido incoloro, de olor característico, que recuerda algo el de la menta y hierve a 130°. La forona forma cristales largos, verdeamarillentos de punto de fusión: 28°. Hierve a 190°-191°.

Dibenzalacetona

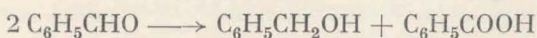


- 20 gr. de aldehído benzoico, recién destilado,
- 6 c. c. de acetona,
- 200 c. c. de alcohol al 96 %,
- 4 gr. de hidróxido sódico, en 120 c. c. de agua.

Disuélvase el aldehído benzoico y la acetona en el alcohol y añádase la disolución de hidróxido sódico. Se deja largo tiempo a la temperatura de la habitación, solidificándose el contenido del recipiente en una masa cristalina. Por aspiración y recristalización en alcohol caliente se obtienen láminas ligeramente amarillentas de dibenzalacetona, que funden a 112°. Rendimiento: 75-80 % (calculado en aldehído).

Reacción de Cannizzaro:

Alcohol bencílico y ácido benzoico, a partir del benzaldehído



- 25 gr. de aldehído benzoico, recién destilado,
- 22 gr. de hidróxido potásico, en 15 c. c. de agua.

Agítense el aldehído benzoico y la potasa durante cinco minutos, aproximadamente, en un bocal de gruesas paredes, hasta que se forme una emulsión, y se deja durante la noche. Al día siguiente, se añade algo de agua, y se agita para disolver el benzoato potásico que se hubiese separado. Por repetidas extracciones con éter se separan el alcohol bencílico y el aldehído benzoico en exceso. Estas disoluciones etéreas, reunidas, se concentran hasta un volumen de unos 50 c. c.

y se agitan intensamente dos veces con disolución de bisulfito comercial para separar el benzaldehido, y luego con algo de disolución de carbonato sódico, para el ácido sulfuroso. Séquese sobre sulfato sódico anhidro, evapórese el éter y purifíquese el alcohol bencílico por destilación. Punto de ebullición : 206°. Rendimiento : 9-10 gr.

Acidulando con ácido clorhídrico concentrado el liquido alcalino-acuoso extraído, se precipita el ácido benzoico. Déjese enfriar, escúrrase a la trompa y cristalicese el ácido en agua caliente. Cristales incoloros, sublimables, que funden a 121°. Rendimiento : 10 gr., aproximadamente.

Experiencias. Caliéntese lentamente 1 c. c. de alcohol bencílico con 2 c. c. de ácido clorhídrico concentrado. Olor a cloruro de bencilo.

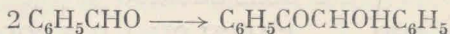
Dilúyase 1 c. c. de ácido nítrico concentrado con 4 c. c. de agua y añádanse tres gotas de alcohol bencílico. Al hervir, se produce primeramente aldehido benzoico reconocible por el olor y luego ácido benzoico, que cristaliza al enfriarse (página 149).

Aldehido benzoico

Experiencias. Déjense al aire durante una hora en un vidrio de reloj algunas gotas de benzaldehido. Olor a ácido perbenzoico y reacción con disolución acidulada de ioduro potásico (pág. 94). Agitense unas gotas de aldehido benzoico con 2 c. c. de disolución concentrada de bisulfito en un tubo de ensayo. Descompóngase, con sosa diluída o con ácido sulfúrico, la combinación bisulfítica escurrida a la trompa. ¡ Olor ! (pág. 98).

Disuélvanse 3 c. c. de aldehido en 20 c. c. de alcohol, añádanse 10 c. c. de amoníaco concentrado y caliéntese en baño de vapor hasta que la masa se solidifique. La *hidrobenzoamida* se recristaliza en alcohol. Punto de fusión : 110° (pág. 97).

Benzoína, a partir del aldehido benzoico



25 gr. de aldehido benzoico, recién destilado,
3 gr. de cianuro potásico, en 12 c. c. de agua,
30 c. c. de alcohol.

Hiérvase a reflujo, en baño de agua, durante tres cuartos de hora, aproximadamente, la mezcla de las tres substancias. Al enfriar se separa la benzoína formando cristales casi incoloros, que se aspiran y se lavan con algo de alcohol. Rendimiento : 12 gr., aproximadamente.

Recristalizando en alcohol con algo de carbón animal se obtiene el producto puro. Prismas incoloros, que funden a 137°.

Ácido amigdalico



15 gr. de aldehido benzoico, recién destilado,

50 c. c. de disolución concentrada de bisulfito sódico,

12 gr. de cianuro potásico (u 8 gr. de cianuro sódico), en 20 c. c. de agua.

Agitense el aldehido benzoico y la disolución de bisulfito hasta que su compuesto de adición forme una masa semisólida. Escúrrase a la trompa y lávese con poca agua fría. Se pasa a un mortero y se mezcla con agua hasta formar una papilla espesa, a la que se añade entonces la disolución de cianuro potásico. Al mezclar de nuevo se separa al poco tiempo el nitrilo amigdalico de aspecto aceitoso y color rojo oscuro, que se decanta en un embudo de separación con adición de algo de éter.

Se deja evaporar el éter y se saponifica el nitrilo agregando, cuatro o cinco veces consecutivas, su volumen de ácido clorhídrico concentrado, que se expulsa continuamente en baño maría. Cuando empiezan a formarse cristales, se deja durante varias horas en hielo y se escurre a la trompa, después de añadir un poco de agua. Puede obtenerse una segunda porción de ácido amigdalico tratando con éter el líquido filtrado. Si el producto impuro tuviese aceites, se prensa entre papel de filtro. Recristalizando en benceno se obtiene el ácido puro; punto de fusión: 115°. Rendimiento: 10-15 gr.

Ácido d-amigdalico

Digieranse durante una hora, en baño de agua hirviendo y agitando continuamente, 10 gr. de ácido amigdalico puro y cristalizado con 20 gr. de cinconina también cristalizada, disueltos en 500 c. c. de agua. Déjese enfriar y abandónese durante toda la noche, filtrando al día siguiente para separar la resina y la cinconina precipitadas (guárdense para obtener de nuevo la cinconina pura). Cébase con unos cristallitos de d-amigdalato de cinconina y abandónese durante varios días a 6°-8°, hasta obtener unos 13-14 gr. de sal de cinconina bruta, que se purifica por recristalización. Para ello disuélvase la sal en 25 veces su volumen de agua, en baño de agua hirviendo, agitando continuamente, y fíltrese una vez frío para separar la cinconina libre que

se hubiese podido separar por hidrólisis. Cébase entonces de nuevo con d-amigdalato de cinconina y déjese cristalizar tal como ya hemos descrito.

Si no se dispone de cristales para cebar, mézclense lentamente 2-3 c. c. de la disolución primeramente obtenida de amigdalato de cinconina con una disolución saturada de sal común, con lo que se forma un precipitado de clorhidrato de cinconina. Este precipitado puede servir de cebo, por las trazas de d-amigdalato de cinconina arrastradas.

La sal amigdalíca se disolverá en la cantidad exactamente precisa de agua y se añadirá amoníaco concentrado en pequeño exceso, con lo que se separa la cinconina, mientras el d-amigdalato amónico queda disuelto. Filtrese al vacío y recristalícese la cinconina en alcohol metílico al 50 %, para poderla usar de nuevo. Acidúlese la disolución amoniacal con ácido clorhídrico y trátese, repetidamente, con éter. Destilado éste, se elimina el agua a baño maría, y dejando enfriar y frotando se solidifica el ácido d-amigdalíco libre. Prénsese en papel de filtro y recristalícese en benceno. Punto de fusión : 133° - 134° $[\alpha]_D$ (agua) = + 156,6°.

Actividad óptica ⁽¹⁾

Si un átomo de carbono lleva unidos cuatro sustituyentes distintos (*a*, *b*, *c*, *d*), serán posibles, a base del carbono tetraédrico de van't Hoff, dos estructuras simétricas respecto a un plano (isómeros enantiomorfos) (fig. 40).

Enseña la teoría que las combinaciones enantiomorfas poseerán las mismas propiedades, mientras éstas dependan solamente de las fuerzas que mantienen unidos los átomos en la molécula (propiedades químicas, solubilidad, punto de fusión), pues tales fuerzas son de la misma magnitud en los dos isómeros. La experiencia confirma la predicción.

Sin embargo, conócense substancias de propiedades físicas y químicas iguales que se diferencian entre sí por el poder de desviación del plano de vibración de la luz polarizada (cuarzo, clorato sódico sólido). Se ha podido reconocer que los puntos correspondientes de las redes cristalinas de estos cuerpos están distribuidos helicoidalmente alrededor de un eje. Según sea el sentido de giro de la hélice en cada individuo, así se desvía el plano de polarización de un rayo de luz polarizado que los atraviese en la dirección de dicho eje. La desviación debe ser, además, de la misma cantidad, hacia la derecha o hacia la izquierda, ya que la energía

(¹) En este lugar especialmente, y siempre en general, creemos oportunísima la consulta del *Tratado de Química orgánica pura y aplicada a las Ciencias médicas*, de los Dres. O. FERNÁNDEZ y J. GIRAL. Tomo I. Parte general. Toledo, 1926. — N. del T.

de la onda luminosa se propaga a cada cristal según un sistema de puntos vibrantes (puntos de la red), dispuestos en idéntica relación entre sí. Los cambios que al salir haya experimentado la onda, serán, pues, de signo opuesto, pero de igual magnitud. Trátase, pues, en esta desviación del plano de vibración de la luz polarizada, de una propiedad determinada por las opuestas maneras de ordenarse los sistemas vibratorios en el estado cristalino.

En los compuestos con átomo de carbono asimétrico, encuéntrase también los sustituyentes en los dos isómeros, ordenados según una hélice, hacia la derecha o hacia la izquierda (fig. 40). Si varias de estas moléculas iguales se ordenan en un cristal, girará éste también el plano de polarización de la luz según la dirección del eje. Pero a diferencia del caso anterior, se mantendrá la propiedad cuando el cuerpo esté disuelto, y aunque sólo sean activas aquellas moléculas que en la disolución tengan el eje de la hélice coincidente con la dirección

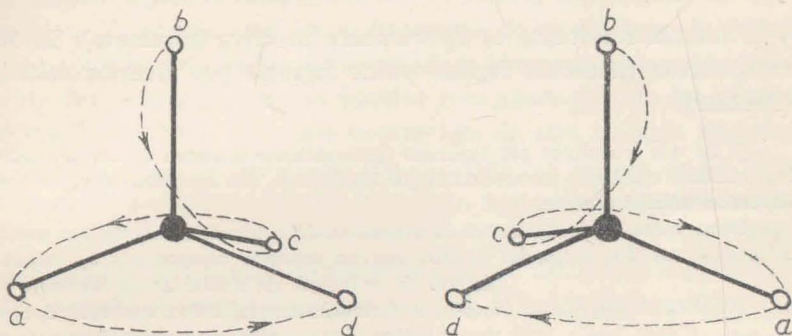


FIG. 40

del rayo luminoso, como sea que, estadísticamente, en cualquier dirección habrá el mismo número de moléculas activas, la desviación será independiente de la dirección que se considere.

A la forma de un compuesto que desvía hacia la derecha la luz polarizada se la llama d-forma (dextrógira), y a la que lo hace a la izquierda l-forma (levógira). A partir del ángulo α , medido en el polarímetro, de la longitud l , en decímetros, de la capa de disolución atravesada por la luz, y del número de gramos c de substancia disueltos en 1 c. c. de solución, se calcula el poder rotatorio específico según la fórmula:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot c},$$

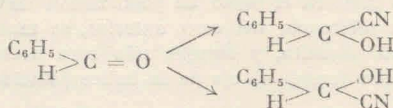
indicándose con ello el ángulo de desviación originado por 1 gr. de la substancia activa disuelto en 1 c. c. de líquido en una capa de 1 dm. de espesor (luz amarilla del sodio) ⁽¹⁾. El poder rotatorio molecular se deduce del específico, multiplicándolo por la centésima parte del peso molecular:

$$[M]_D = \frac{[\alpha]_D \cdot M}{100}.$$

⁽¹⁾ Véase *Tratado de Técnica Física*, por el Dr. J. CASARES GIL, págs. 471 y siguientes. — N. del T.

Separación de racematos

En la síntesis de compuestos con átomos de carbono asimétricos, las probabilidades de formación de las formas dextro y levo son idénticas. Así, por ejemplo, a partir de aldehido benzoico y por la reacción de la cianhidrina, producen al mismo tiempo los d- y l- nitrilos del ácido amigdalico :



y la mezcla resultante es ópticamente inactiva (racemato). Su descomposición en ambas formas puede lograrse por diversos métodos (Pasteur).

Si las dos cristalizan por separado (generalmente en forma de sus derivados), los cristales, igual que las moléculas que los forman, son enantiomorfos, pudiendo separarse mecánicamente.

Otros métodos se basan en la supresión de la enantioisomería por acoplamiento de los dos antípodas ópticos con un segundo componente ópticamente activo. Si se tratase de desdoblarse un racemato de ácidos, se formarán sus sales con una base ópticamente activa (por ejemplo, cinchonina). Las sales de ambas formas ya no son enantiomorfas (fig. 41), y deben diferir en todas sus propiedades físicas y químicas, según lo dicho en la página 106. Efectivamente, la sal del racémico puede descomponerse en las sales de las dos formas por cristalización fraccionada (diferencia de solubilidades); descompuestas las sales por los métodos corrientes, nos darán los ácidos activos, puros. Del mismo modo puede descomponerse un racemato de bases, por combinación con un ácido ópticamente activo (ácido tartárico, ácido bromocanfósulfónico).

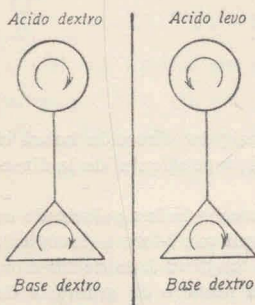
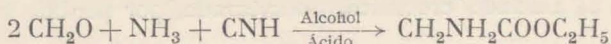


FIG. 41

La descomposición de un racemato por el método biológico se funda en la acción de las bacterias que asimilan preferentemente uno de los antípodas dejando el otro. Este fenómeno encuentra su explicación en la naturaleza de los fermentos que, como productos del organismo vivo, son ópticamente activos. Como la primera condición para la aparición de una reacción fermentativa es la formación de un complejo del fermento y el substrato, tendremos que, en el primer peldaño de la descomposición, deberán unirse entre sí el racémico y el fermento. Con ello se originan dos complejos no enantiomorfos, cuya ulterior descomposición en el proceso biológico de destrucción se verifica con distintas velocidades, debido a su diverso comportamiento químico. Por lo tanto, cuando ya haya desaparecido el complejo más fácilmente atacable, deberá existir aún gran parte del que lo es más difícilmente, y observarse una actividad óptica.

Clorhidrato del éster de la glicocola



250 c. c. de disolución de formaldehído al 40 %,

90 gr. de cloruro amónico,

113 gr. de cianuro potásico u 85 gr. de cianuro sódico, en 200 c. c. de agua,

63 c. c. de ácido acético glacial.

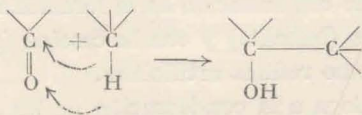
Introdúzcase la disolución de formalina en un frasco de boca ancha, refrigerado con una mezcla frigorífica, y añádasele el cloruro amónico pulverizado, agitando mecánicamente. Cuando la temperatura ha descendido a 5°, se deja caer, en el transcurso de media hora, la mitad de la disolución del cianuro, manteniendo la temperatura por debajo de los 10°. El cloruro amónico se disuelve y se añade el resto del cianuro en otra media hora, al mismo tiempo que de otro embudo de gotas se añade el ácido acético glacial (temperatura por debajo de los 15°). Sepárase un precipitado blanco, cristalino. Agítese aún durante media hora, escúrrase a la trompa, lávese con agua y séquese. El producto es suficientemente puro para el tratamiento ulterior. Rendimiento: 60-70 gr.

Después de recrystalizado en alcohol, el metilnaminoacetnitrilo formado funde a 129°.

Introdúzcanse 25 gr. de este nitrilo en 170 c. c. de alcohol absoluto saturado en frío con gas clorhídrico. Hiérvase a reflujo durante una hora en baño de agua y fíltrese en caliente, para separar el cloruro amónico. Al enfriarse el líquido filtrado cristaliza el clorhidrato del éster etílico de la glicocola. Por concentración de las aguas madres se obtiene aún alguna cantidad más. Rendimiento: 30-35 gr. Agujas incoloras, que funden a 144°.

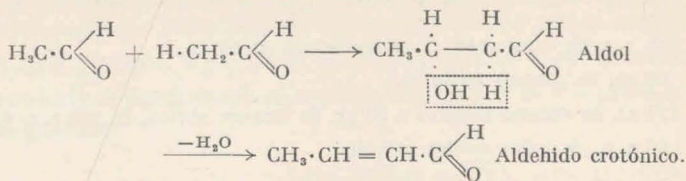
Generalidades

Condensación. Otra importante propiedad de los compuestos carbonílicos es su capacidad de condensación. Se forma en ella una nueva unión entre carbonos, según el esquema:



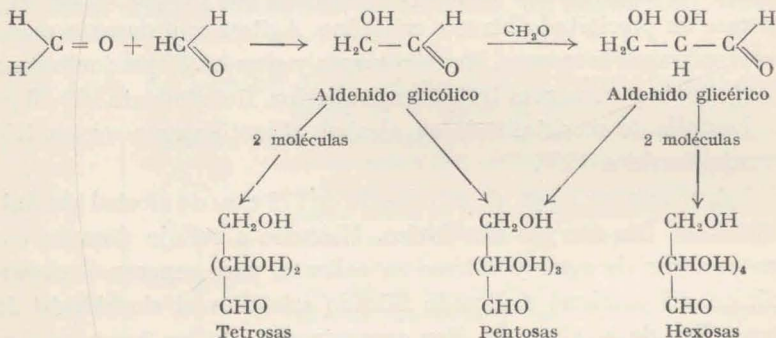
A diferencia de la polimerización, la reacción no es reversible.

El prototipo de estas transformaciones es la condensación alcalina de dos moléculas de acetaldehído, dando aldol, un oxialdehído que pasa al aldehído crotonico, no saturado, por pérdida de agua:

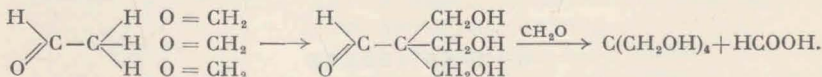


Cuando los agentes condensantes actúan con más violencia, puede repetirse varias veces el proceso, con producción de las resinas de aldehído de elevado peso molecular.

También para el formaldehído se conoce una condensación análoga. Pasando por los aldehídos glicólico y glicérico y por ulterior condensación de éstos aparecen pentosas y hexosas. (Loew, véanse Hidratos de carbono, pág. 204):



La condensación a pentaeritrita de los aldehídos fórmico y acético tiene lugar en su primera parte según el mismo esquema.

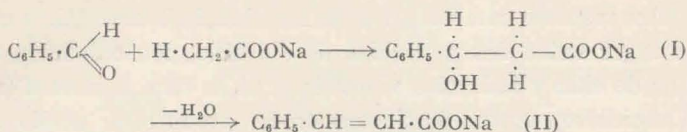


El grupo aldehído del trimetil-acetaldehído, producido primeramente, es reducido luego a alcohol por la formalina, formándose una cantidad equimolecular de ácido fórmico.

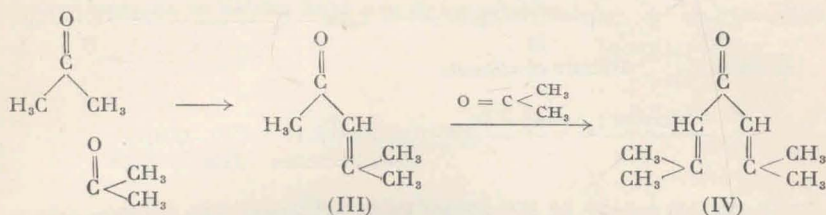
Los productos de condensación de la formalina con la urea (polopas), con los fenoles (bakelita) y con la caseína (galalita) tienen importancia técnica como resinas artificiales.

De manera análoga a la condensación de los aldehídos alifáticos tiene lugar la de los aromáticos con las sales de los ácidos grasos, en

presencia del anhídrido del ácido graso correspondiente. Así, a partir del aldehído benzoico y del acetato sódico se produce primero ácido fenil-láctico (I) y luego ácido cinámico (II) (Perkin) :



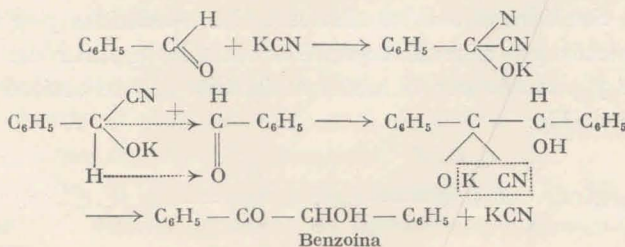
En las cetonas obsérvase también la tendencia a la condensación ; por ejemplo, dos o tres moléculas de acetona se condensan con producción de óxido de mesitilo (III) o de forona (IV), respectivamente. Seguramente se producen oxicetonas como productos intermedios.



De modo parecido a partir del aldehído benzoico y de la acetona se forman las benzal- y dibenzal-acetona :

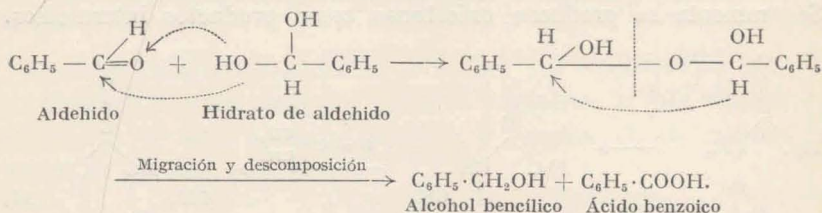


Condensación acilónica y reacción de Cannizzaro. Los aldehídos aromáticos no presentan el tipo de condensación aldólica de los alifáticos, por estar su grupo aldehído unido a un átomo de carbono terciario ; en ellos tiene lugar, en cambio, una reacción entre los dos grupos aldehídos, con producción de oxicetonas (aciloínas). Así, partiendo de dos moléculas de aldehído benzoico se obtiene la benzoína. En estas reacciones actúa como catalizador el cianuro potásico (Bredig) (véase reacción de la cianhidrina, pág. 112).



La condensación aciloínica biológica de los aldehidos alifáticos parece desempeñar un gran papel en la construcción de cadenas carbonadas, aunque su mecanismo es, seguramente, distinto.

Otra reacción característica de los aldehidos aromáticos es la que tiene lugar entre dos moléculas de aldehido, con oxidación a ácido de una de ellas y reducción simultánea de la otra, a alcohol (reacción de Cannizzaro). Esta transformación se produce en medio alcalino y probablemente, según el siguiente esquema (Meerwein), reaccionando una molécula de aldehido con la forma orto (hidratización del carbonilo) de otra, formándose un semiacetal (véase pág. 200).

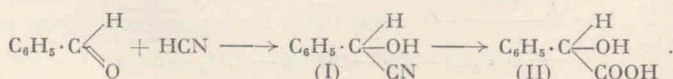


El aldehido fórmico (el más simple de los alifáticos) sufre también, bajo la acción de los álcalis, la dismutación a alcohol metílico y ácido fórmico. En los demás aldehidos alifáticos, con mayor número de átomos de carbono, no se observa esta reacción por ser mucho mayor la velocidad de la de condensación aldólica. (Acerca de la importancia biológica de la dismutación en los aldehidos alifáticos, véanse los hidratos de carbono, pág. 212.)

Síntesis cianhidrínica. Los aldehidos, aromáticos y alifáticos, y las cetonas se condensan con el ácido cianhídrico, dando cianhidrinas (grupos hidroxilo y cianógeno unidos al mismo átomo de carbono). Si se emplean las combinaciones bisulfíticas de los compuestos carbonílicos puede verificarse la reacción con el cianuro potásico.

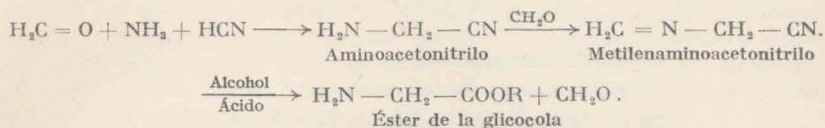


Las cianhidrinas son los nitrilos de los α -oxiácidos y se transforman en éstos por saponificación. Por ejemplo, a partir del aldehido benzoico y pasando por el nitrilo amigdalico (I), se obtiene el ácido amigdalico (II):



Si la reacción tiene lugar en presencia de amoníaco (cianuro amónico) fórmanse los nitrilos de los α -aminoácidos, que pueden transformarse en los aminoácidos correspondientes (reacción de Strecker).

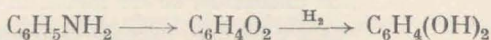
Por este método se sintetiza la glicocola, según el esquema :



El aminoacetoni- trilo, primeramente formado, se condensa con otra molécula de formalina a metilenaaminoacetoni- trilo, y por tratamiento con disolución alcohólica de ácido clorhídrico se produce el clorhidrato del éster glicocólico, con desprendimiento de formalina y de cloruro amónico. (Este paso del grupo nitrilo a éster en presencia de solución alcohólica de ácido clorhídrico tiene lugar por los sucesivos eslabones de un éter imídico y de un ortoéster.)

Quinonas

Hidroquinona



25 gr. de anilina,

200 gr. de ácido sulfúrico concentrado (en 600 c. c. de agua),

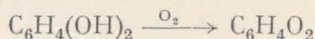
75 gr. de dicromato sódico (en 300 c. c. de agua).

Disuélvase la anilina en el ácido sulfúrico diluido, y enfríese con hielo a unos 5°. Agitando mecánicamente, déjense caer lentamente gota a gota, desde un tubo de bromo, 100 c. c. de la disolución de dicromato sódico. Si la temperatura sube por encima de los 10°, se interrumpirá la adición de dicromato durante corto tiempo y se refrigerará, además, introduciendo trocitos de hielo.

La mezcla reaccionante se deja, durante la noche, en un sitio frío, y al día siguiente se le añade el resto del dicromato, agitando continuamente y enfriando. Después de cuatro horas más se satura con gas SO_2 . Al cabo de una o dos horas se extrae *varias veces* con éter (será mejor, todavía, usar el aparato desecador descrito en la pág. 8), se destila el éter, se evapora el residuo a sequedad y se prensa entre papel de filtro. Rendimiento : 16-20 gr.

Recrístalícese en poca agua, que contenga algo de SO_2 , con carbón animal. Cristales incoloros o ligeramente coloreados, que funden a 169°.

Quinona



- 10 gr. de hidroquinona,
 10 gr. de ácido sulfúrico concentrado,
 28 gr. de dicromato sódico (en 13 c. c. de agua).

Se disuelve la hidroquinona en 200 c. c. de agua calentando a 50°, se enfria la disolución a 20°, se deja caer lentamente el ácido sulfúrico concentrado y se enfria de nuevo a 20°. Se añade entonces, agitando y enfriando (la temperatura no debe subir por encima de 30°), cantidad suficiente de disolución de dicromato sódico para pasar el precipitado verde oscuro (quinhidrona), primeramente formado, a verde amarillento (9-11 c. c. de disolución de dicromato). Se enfria a 10°, se escurren los cristales a la trompa y se lavan con

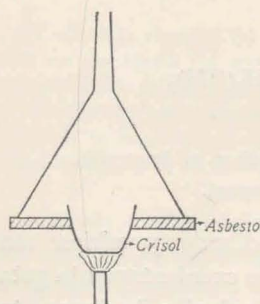


FIG. 42

poca agua fría. El filtrado se extrae dos veces con 15 c. c. de benceno, se reúnen los extractos, se les añade la quinona recogida y 60 c. c. más de benceno; se calienta agitando en baño de agua, hasta que la quinona esté disuelta. Se decanta la disolución bencénica, y todavía caliente se seca durante corto tiempo con un poco de cloruro cálcico y se filtra sobre un vaso. Se deja evaporar el benceno hasta que empieza a separarse la quinona, y se rodea el vaso con hielo, para que acabe de cristalizar. Se es-

curre a la trompa, se seca poco tiempo sobre papel de filtro y se pasa después al desecador sobre cloruro cálcico. Rendimiento: 76-81 % del teórico.

Agujas de color amarillo de oro, que funden a 116°. El vapor tiene un olor penetrante que excita el lagrimeo. El producto se purifica aun por sublimación, calentando lenta y cuidadosamente en la disposición indicada en la figura 42.

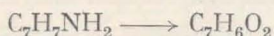
Experiencias. Añádase a una disolución de quinona en éter de petróleo, otra de bromo en el mismo disolvente. Desaparición del color del bromo; producción de ácido bromhídrico (pág. 45).

A una disolución saturada de quinona en agua se le añade otra, también saturada, de hidroquinona. Cristaliza la quinhidrona en cristales verdeoscuros.

Sublimación

Todas las sustancias sólidas tienen una tensión de vapor (tensión de sublimación) determinada, que es, en la mayoría de los casos, pequeñísima. Cuando alcanza, por debajo del punto de fusión, el valor de la presión atmosférica, podrá evaporarse directamente a partir del estado sólido, sin necesidad de una previa formación de fase líquida. Las sustancias que poseen tal propiedad se pueden purificar por sublimación y condensación de los vapores.

Toluquinona



20 gr. de orto-toluidina,

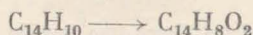
44 c. c. de ácido sulfúrico concentrado (en 580 c. c. de agua),

55 gr. de dicromato sódico.

A la disolución de toluidina en ácido sulfúrico diluido se le añaden, agitando continuamente y enfriando con hielo, 20 gr. de dicromato sódico pulverizado, en muy pequeñas porciones, de manera que la operación dure una hora. La temperatura debe mantenerse por debajo de los 10° (añadiendo pedacitos de hielo en el interior). Agítese aún durante una hora y déjese durante una noche.

Al día siguiente se añade el resto del dicromato, con las mismas precauciones, por espacio de una hora y media, y después de dos horas de reposo se extrae varias veces con éter. Reúnanse los líquidos resultantes, séquense con cloruro cálcico, destílese el éter en un matraz de destilación fraccionada provisto de un largo refrigerante de Liebig y arrástrese la quinona con una fuerte corriente de vapor. Es necesario interponer, además del separador de agua (pág. 39), un matraz de destilación para recoger el agua de condensación que todavía se forma. Recójase la quinona del refrigerante y séquese primero sobre papel de filtro, después de haberla prensado, y luego en el desecador. Rendimiento: 10 gr. de producto impuro. Punto de fusión: 67°.

Experiencia. Toluhidroquinona. Hágase una suspensión con 3 gr. de quinona y 50 c. c. de agua, saturese con SO₂, déjese por breve tiempo y extráigase con éter. Séquese la disolución etérea sobre cloruro cálcico y destílese el éter. Recrístalícese el precipitado con xilol. Punto de fusión: 122°-124°.

Antraquinona

- 5 gr. de antraceno puro,
 170 c. c. de ácido acético glacial,
 20 gr. de anhídrido crómico (en 20 c. c. de agua
 y 80 c. c. de ácido acético glacial)

Disuélvase el antraceno, finamente pulverizado, en ácido acético glacial, hirviendo (refrigerante de reflujo) y hágase gotear la disolución crómica durante una hora. Una vez fría, dilúyase con 600 c. c. de agua, déjese durante una hora, escúrrase a la trompa, lávese con agua, sosa cáustica diluída, con agua otra vez, y séquese. El producto obtenido se purifica por sublimación o por recrystalización en ácido acético glacial. Rendimiento : 4-5 gr.

La antraquinona se presenta en forma de agujas amarillas, que funden a 277°.

Fenantrenoquinona

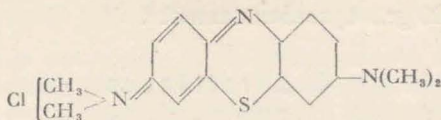
- 10 gr. de fenantreno,
 90 gr. de ácido sulfúrico concentrado (en 150 c. c. de agua),
 60 gr. de dicromato potásico.

Calientese, agitando, en una cápsula de porcelana, la mezcla de ácido sulfúrico y de fenantreno finamente pulverizado. Cuando se haya homogeneizado la mezcla y la temperatura se encuentre entre 70-80°, se añadirán, en pequeñas porciones, 30 gr. de dicromato potásico bien pulverizado. Esta adición debe efectuarse sobre todo al principio con mucho cuidado, porque a veces se retrasa la reacción, que se presenta repentinamente luego con gran intensidad. La temperatura no debe pasar de 110°.

Una vez concluída la adición del dicromato déjese bajar la temperatura a 70-80° y añádase el resto del dicromato de un modo análogo, en pequeñas porciones, manteniendo la mezcla a 80°. Calientese aún durante media hora a esta temperatura, viértase la masa sobre agua abundante, filtrese a la trompa el producto bruto separado, lávese primero con agua caliente y luego, con fría, y séquese. Rendimiento : 60-65 %, del teórico.

La fenantrenoquinona impura se recrystaliza en ácido acético glacial. Punto de fusión : 205°.

Azul de metileno



Disuélvanse 12 gr. de dimetilanilina en 38 gr. de ácido clorhídrico concentrado ($D = 1,19$) y déjese enfriar. Añádanse 80 gr. de hielo desmenuzado y déjese caer gota a gota, lentamente, una disolución de 7,5 gr. de nitrito sódico en 50 c. c. de agua. Al cabo de una hora se añaden a la disolución del clorhidrato de nitrosodimetilanilina formado, 55 gr. de ácido clorhídrico concentrado, 100 gr. de hielo, y, lentamente, 17,5 gr. de polvo de cinc, agitando siempre. La temperatura no debe pasar de 25° . Filtrese la disolución reducida (clorhidrato de paradimetilfenilendiamina), para separarla del polvo de cinc, que se lavará con algo de agua. Prepárense entonces las disoluciones siguientes :

1. 25 gr. de cloruro de cinc, en 50 c. c. de agua y 1 c. c. de ácido sulfúrico concentrado.
2. 16 gr. de sulfato aluminico, en 30 c. c. de agua.
3. 26,3 gr. de tiosulfato sódico cristalizado, en 25 c. c. de agua.
4. 28,5 gr. de dicromato sódico, en 45 c. c. de agua.
5. 10 gr. de dimetilanilina en 13,5 gr. de ácido clorhídrico concentrado ($D = 1,19$).
6. 12,5 gr. de manganesa bien pulverizada, amasada con 15 c. c. de agua.

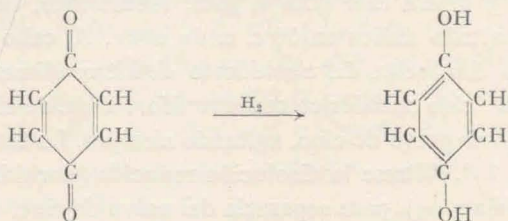
Añádase la disolución 1 a la de paradimetilfenilendiamina ; luego, agitando mecánicamente y a la temperatura ordinaria, la 2, después la 3, y a los dos segundos un tercio de la 4. Caliéntese lo más rápidamente posible a 40° y mézclase con la solución 5 y el resto de la 4. Vuélvase a calentar rápidamente (esta vez a 70°) y añádase la pasta de manganesa. Manténgase a 85° durante media hora, déjese enfriar hasta 50° y viértanse en la mezcla 17,5 c. c. de ácido sulfúrico concentrado.

Dejado enfriar, filtrese a la trompa el colorante precipitado y lávese con un poco de disolución al 10 % de sal común. El producto bruto se disuelve en 500 c. c. de agua hirviendo, se filtra y se precipita el líquido filtrado transparente con una disolución de 13 gr. de cloruro de cinc en 25 c. c. de agua y con 75 gr. de sal común finamente pulverizada, agitando continuamente durante 2 ó 3 horas. Después se

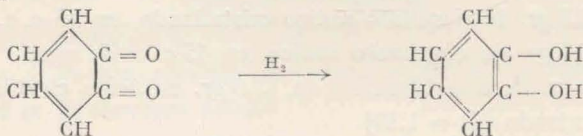
filtra a la trompa la sal doble de cloruro de cinc y colorante, se lava con disolución al 10 % de sal común y se deja secar al aire. Rendimiento : 20 gr., aproximadamente.

Generalidades

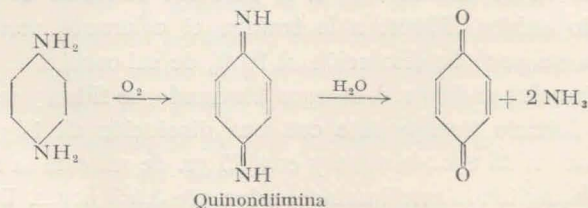
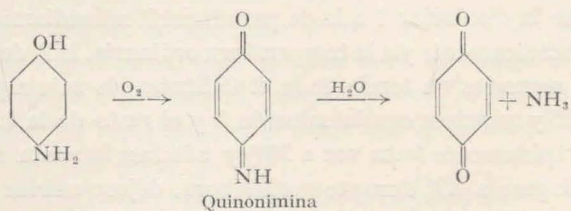
Por reducción de la quinona más sencilla (la p-benzoquinona) se obtiene el p-dioxibenceno (hidroquinona); de aquí la fórmula que se asigna a la quinona :



Las quinonas son, pues, dicetonas cuyos grupos carbonilos forman parte de un anillo hexagonal no saturado. Al ortodioxibenceno (pirocatquina) corresponde la ortobenzoquinona (la metaquinona es desconocida):

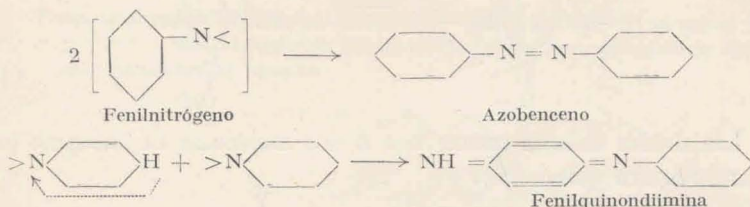


Obtiénesse benzoquinona por oxidación de los dioxi-, diamino- o aminoxibencenos en medio ácido :

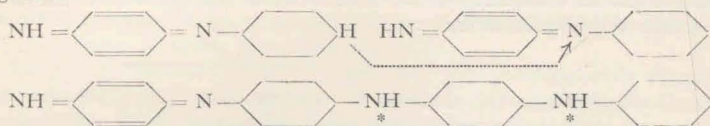


La quinonimina, o quinondiimina, formada intermediariamente, pasa a quinona por hidrólisis. Para su preparación se acude a la oxidación de la anilina con ácido sulfúrico y dicromato.

El primer paso de esta reacción es una deshidrogenación de la anilina que se convierte en radical fenilnitrógeno, con dos valencias libres. Este compuesto, lábil, puede estabilizarse en dos direcciones distintas. En medio alcalino o neutro se forma azobenceno, y en medio ácido, fenilquinondiimina (Bamberger, Goldschmidt):



Según el mismo esquema, se unen después dos moléculas de fenilquinondiimina, originando una cadena de cuatro anillos aromáticos, unidos entre sí por átomos de nitrógeno:

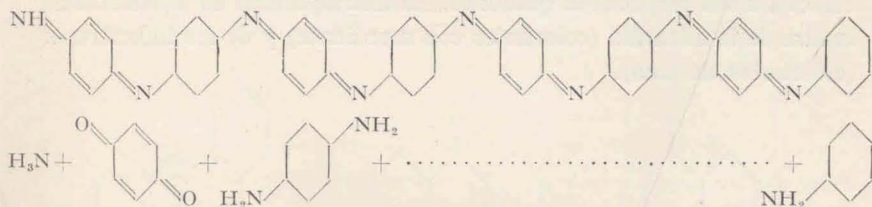


Por deshidrogenación (*) se produce una cadena de cuatro anillos, bencénicos y quinónicos alternados (esmeraldina):



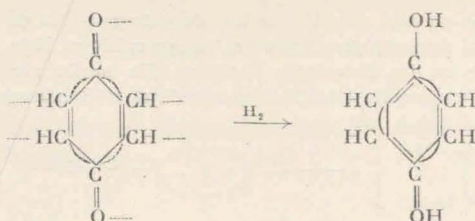
Dos moléculas de esmeraldina se unen para formar una cadena de ocho anillos que se deshidrogena de nuevo, obteniéndose, finalmente, una de cuatro anillos quinónicos y cuatro bencénicos, alternando entre sí (negro de anilina).

Por su hidrólisis se producen cuatro moléculas de quinona, tres de fenilenodiamina (las cuales, después de una previa deshidrogenación a quinondiimina, se descomponen hidrolíticamente en quinona) una de anilina y otra de amoníaco. La relación teórica, 7 : 1, entre las cantidades de los productos finales, quinona y anilina, fué comprobada experimentalmente por Willstätter:



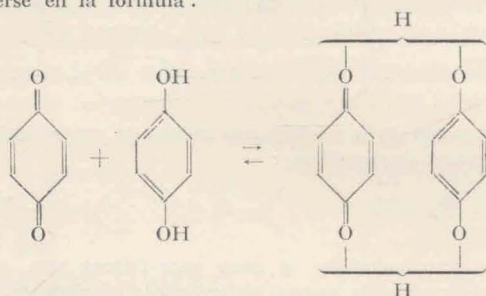
Las quinonas son compuestos coloreados de olor característico, sublimables y generalmente arrastrables con vapor de agua. Según la fórmula de Thiele, las quinonas deben presentar carácter no saturado.

Las quinonas tienen una gran tendencia a pasar a compuestos aromáticos estables. Así, por ejemplo, fórmase hidroquinona por unión de hidrógeno a los dos grupos carbonilos (reducción con ácido sulfuroso):



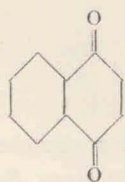
Los dobles enlaces toman una o dos moléculas de halógeno (di- o tetrabromuro quinónico).

A su carácter de compuesto no saturado debe la quinona su capacidad de unirse con la hidroquinona, dando lugar a un compuesto intensamente coloreado, la quinhidrona, en el cual la unión de los dos componentes se hace mediante valencias secundarias. La ordenación de los dos átomos de hidrógeno en el nuevo compuesto puede verse en la fórmula:

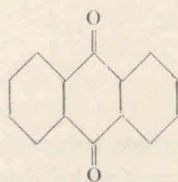


Al disolverse, descompónese la quinhidrona en sus dos componentes. Su color intenso se debe a la unión de los sistemas bencénico y quinónico (véase colorantes del trifenilmetano).

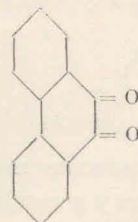
El naftaleno, antraceno y fenantreno pueden pasar, por oxidación directa, a sus respectivas quinonas. La antraquinona es la substancia madre de la alizarina (colorantes con mordiente) y de los indantrenos (colorantes de tina).



p-Naftoquinona
α-Naftoquinona

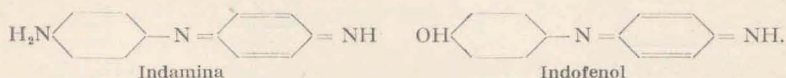


Antraquinona

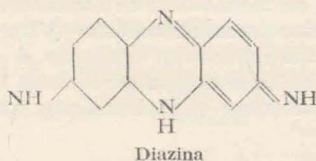


Fenantrenoquinona

Indaminas, indofenoles, azul de metileno. Si se introduce en posición p de la fenilquinonndiimina, un grupo amino o hidroxilo, obtiéndose las indaminas o indofenoles colorantes que, como derivados de la quinonimina, son fácilmente hidrolizables en el enlace nitrogenado :

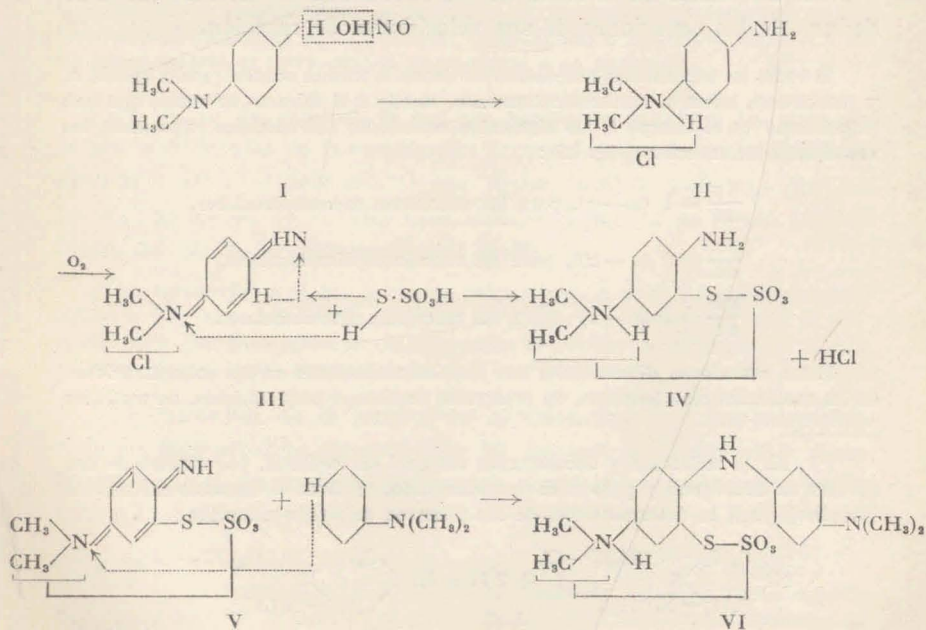


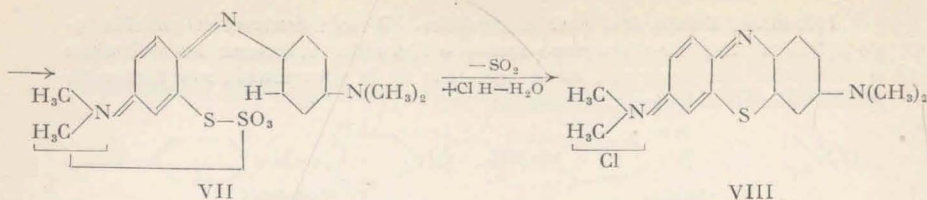
Estos sistemas lábiles pueden estabilizarse por la entrada de un nuevo puente $\text{HN}<$, $\text{O}<$ o $\text{S}<$, con subsiguiente formación de anillo (diazinas, oxazinas, tiazinas ; todos ellos colorantes de interés) :



El azul de metileno pertenece a las tiazinas. Su síntesis consiste, en principio, en la unión a indamina de la dimetilamilina con dimetilfenilendiamina sulfurada, y paso posterior a tiacina por cierre del anillo.

La parnitrosodimetilanilina (I) (véase pág. 163) formada por la reacción entre la dimetilamilina y el ácido nitroso, se reduce a paradimetilfenilendiamina (II), y por la acción del dicromato tiene luego lugar su deshidrogenación a sal quinonimínica (III) :





Se adiciona entonces ácido tiosulfúrico al final de un sistema conjugado, produciéndose ácido dimetilfenilenodiaminotiosulfónico (IV), que se deshidrogena de nuevo a sal quinonimínica (V). Ésta se condensa, con una molécula de dimetilaminilina, en su posición para, con formación de un difenilaminoderivado sulfurado (VI), que se deshidrogena a ácido indamintiosulfónico (VII). Finalmente, se cierra el anillo, desprendiéndose ácido sulfuroso y resultando el azul de metileno (VIII).

Su intensidad de coloración se explica por la unión intramolecular de los núcleos bencénico y quinónico (véase quinhidrona, pág. 120) (1).

Mecanismo y grado de las reacciones

Si en un sistema se modifica durante la reacción tan sólo la concentración de una clase de moléculas, tendremos una reacción monomolecular, y cuando el número de las clases de moléculas que se alteren sea más elevado, serán reacciones bi-, tri- y polimoleculares.

La diferencia en el curso de las reacciones de distinto orden se deduce de las ecuaciones de sus velocidades de reacción.

Si todas las substancias reaccionantes tienen la misma concentración inicial, a , y reaccionan, además, equimolecularmente, siendo x el número de moles que han reaccionado en el tiempo t , las siguientes ecuaciones diferenciales expresarán las velocidades de reacción (pág. 75) :

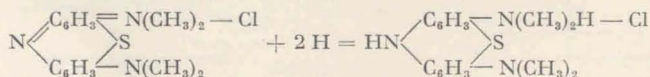
$$\frac{dx}{dt} = k (a - x), \text{ para las reacciones monomoleculares,}$$

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^2, \text{ para las reacciones bimoleculares,}$$

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^3, \text{ para las reacciones trimoleculares.}$$

Estas ecuaciones diferenciales nos dan las variaciones en las concentraciones de las moléculas reaccionantes, en intervalos de tiempo pequeñísimos, no medibles

(1) En la reducción y decoloración del azul de metileno, por adición de dos átomos de hidrógeno y paso a su leucoderivado, se basa el conocido método de Thunberg para la determinación de los procesos de óxido-reducción :



N. del T.

directamente. Tenemos que recurrir entonces al cálculo integral para deducir de las ecuaciones diferenciales otras relaciones válidas para tiempos medibles finitos. Así, de las ecuaciones anteriores se deducen, después de integrar y transponer, las siguientes igualdades:

$$k_{\text{monomolar}} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

$$k_{\text{bimolar}} = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a},$$

$$k_{\text{trimolar}} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}.$$

Cuando la mitad de las sustancias que reaccionan ha desaparecido, tendremos $x = \frac{a}{2}$. Sustituyendo este valor en las igualdades anteriores y despejando obtendremos los *tiempos medios de reacción*:

$$\text{Tiempo medio de reacción}_{\text{monomolar}} = \frac{1}{k_{\text{mono}}} \ln 2,$$

$$\text{Tiempo medio de reacción}_{\text{bimolar}} = \frac{1}{k_{\text{bi}}} \cdot \frac{1}{a},$$

$$\text{Tiempo medio de reacción}_{\text{trimolar}} = \frac{1}{k_{\text{tri}}} \cdot \frac{3}{2a^2}.$$

De modo general:

$$\text{Tiempo medio de reacción}_{\text{n-molar}} = k \frac{1}{a^{n-1}}.$$

En las reacciones monomoleculares, el tiempo medio de reacción es independiente de la concentración de las clases de moléculas reaccionantes; en las reacciones bimoleculares es inversamente proporcional a esta concentración, y en las trimoleculares es inversamente proporcional a su cuadrado.

De un modo general, el tiempo medio de reacción de una reacción n -molecular es inversamente proporcional a la concentración, elevada a la $(n-1)$ potencia. O sea, dicho en otras palabras, que en las reacciones de orden alto este tiempo depende, de modo importante, del grado de dilución (van't Hoff).

Otra característica de las reacciones polimoleculares es su pequeña velocidad, debida a que raramente se encuentra en un punto la cantidad necesaria de moléculas para que haya reacción. Cinéticamente, se explica de esta manera la rara aparición de reacciones tetramoleculares.

La oxidación de la anilina en solución ácida es un magnífico ejemplo demostrativo de esta ley. El avance de la reacción, o sea la formación de negro de anilina, puede controlarse en este caso por la intensidad de la coloración.

Experiencia. Se disuelve 1 c. c. de anilina en 30 c. c. de ácido sulfúrico 2 N y se ponen en un Erlenmeyer (I) 10 c. c. de la disolución, mientras en un segundo Erlenmeyer se diluyen otros 10 c. c. con 10 c. c. del mismo ácido sulfúrico. Se

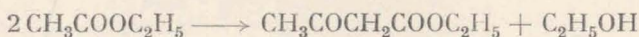
dejan 10 c. c. del último líquido en el segundo Erlenmeyer (II) y los otros 10 vuelven a diluirse en un volumen de igual disolvente, pasando a un Erlenmeyer (III) 10 c. c. de esta disolución.

Así resultan tres disoluciones de anilina cuyas concentraciones se corresponden como 4 : 2 : 1.

A cada uno de los Erlenmeyers se añaden, rápidamente y siguiendo su orden, 10 c. c. de una disolución de 1 gr. de dicromato sódico en 50 c. c. de ácido sulfúrico 2 N, y se observan los tiempos que transcurran hasta obtención de igual intensidad de color (escrito debajo de los Erlenmeyers; observación vertical); el logro de este límite sigue el orden I, II, III. (Método para determinar el grado de una reacción.)

Condensación de los ésteres

Éster acetilacético



200 gr. de etiléster acético,

20 gr. de sodio.

Agítese el éster acético del comercio con disolución de carbonato sódico, luego con disolución de cloruro cálcico al 50 %, y déjese durante doce horas sobre cloruro cálcico granulado, con lo que se absorben los últimos restos de alcohol. Destílese, en baño de agua, sobre algo de cloruro cálcico reciente. Punto de ebullición : 78°.

Adáptese a un matraz de boca ancha, de medio litro, un buen refrigerante de reflujo, cuyo extremo superior esté provisto de un tubo de cloruro cálcico, e introdúzcase en el matraz el éster acético, preparado como se ha indicado arriba, y el sodio, hilado previamente en éter seco. Si el éster está suficientemente exento de alcohol, va produciéndose un lento desprendimiento de hidrógeno, empezando a hervir al poco rato. Después de un cuarto de hora se colocará en un baño de agua y se dejará hervir suavemente durante dos a tres horas, hasta que todo el sodio se haya disuelto. Pequeños residuos de sodio no alteran el proceso ulterior; los grandes se separan con una varilla de vidrio.

Agitando bien, se añaden entonces unos 100 c. c. de ácido acético al 50 %, hasta reacción ácida (tornasol), y luego un volumen igual de disolución de sal común saturada en frío; se forman dos capas. Si quedase algún residuo sin descomponer, se agita todo en un embudo de decantación. La capa superior se separa, se pasa por un filtro de pliegues y se destila en un matraz (sobre tela metálica) hasta que el termómetro marca 95°.

El residuo se fracciona al vacío; primeramente destila una pequeña cantidad de alcohol, agua y ácido acético; luego se eleva la

temperatura y el éster acetilacético pasa en el intervalo de unos grados. Rendimiento : 45-50 gr.

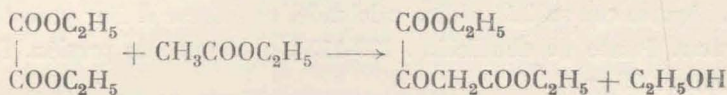
Puntos de ebullición al vacío :

Presión : mm. Hg	Temperatura : °C
14	74
18	79
29	88
45	94

Es recomendable efectuar esta síntesis en un día, porque las interrupciones alteran el rendimiento.

Experiencia. Disuélvase 1-2 gotas de éster acetilacético en metanol y añádanse 1-2 gotas de disolución de cloruro férrico. Coloración roja. Viértase entonces agua de bromo diluída, a gotas, hasta que desaparezca la coloración. Al poco tiempo se manifiesta otra vez, pudiendo igualmente decolorarse con bromo. Puede repetirse el proceso algunas veces (pág. 133).

Éster oxalacético



25 gr. de dietiléster oxálico,
140 c. c. de éter seco,
4 gr. de sodio,
18 gr. de éster acético.

Aparato: matraz redondo de medio litro, con embudo de gotas y refrigerante de reflujo (con tubo de cloruro cálcico). Prénsese el sodio en el éter y añádase el éster oxálico. Déjese gotear entonces el éster acético lentamente, declarándose la reacción. Caliéntese en baño de agua a unos 30°, hasta que se haya disuelto el sodio (una hora y media).

La disolución, intensamente coloreada, se solidifica durante la noche en una masa amarilla. Filtrese a la trompa, macháquese con agua el precipitado, añádase algo de hielo y acidúlese con ácido sulfúrico diluído. Extráigase luego varias veces con éter, lávese con disolución diluída de carbonato sódico y séquese sobre cloruro cálcico. Una vez evaporado el éter, destílese al vacío.

El aceite espeso resultante, casi incoloro, hierve a 131°-132° a una presión de 24 mm. Calentado a la presión ordinaria se descompone. Rendimiento : 25-30 gr.

Experiencia. Reacción de la disolución alcohólica con el cloruro férrico (como en el éster acetilacético, véase experiencia anterior).

Oxalacetona



8 gr. de sodio,
50 gr. de dietiléster oxálico,
20 gr. de acetona recién destilada.

El mismo aparato que para el éster oxalacético. El sodio, cortado en discos finos, se disuelve en 180 c. c. de alcohol absoluto. Enfríese en una mezcla frigorífica la disolución obtenida y hágase gotear, mientras se agita, la mezcla de acetona y de éster oxálico. La disolución se enturbia y solidifica, al poco rato, formando una papilla amarilla de sodio-oxalacetona. Después de un reposo de medio día se filtra al vacío, se machaca con poca agua, se añade hielo y se acidula con disolución diluída de ácido sulfúrico. Extraígase varias veces con éter, séquese con sulfato sódico calcinado, evapórese el éter y destílese al vacío. Punto de ebullición: 109-113°, a 15 mm. de presión. Rendimiento: 35 gr.

La oxalacetona se solidifica, cristalina, en la mezcla frigorífica. Punto de fusión: 18°.

Experiencia. Reacción con el cloruro férrico, como para el éster acetilacético (pág. 125).

Benzoilacetona



45 gr. de éster acético,
25 gr. de acetofenona,
5 gr. de sodio,
150 gr. de éter absoluto.

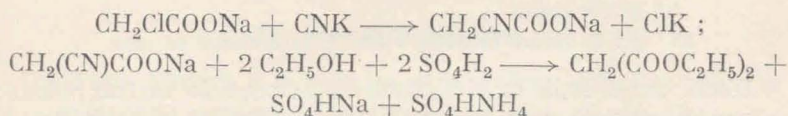
Pónganse la disolución etérea del éster acético y la acetofenona en un matraz provisto de refrigerante de reflujo y tubo de cloruro cálcico, y añádase el sodio hilado. La reacción se produce al poco tiempo, hirviendo el éter. Déjese reaccionar durante media hora y hiérvase después durante tres cuartos de hora en baño de agua. Una vez frío, se filtra a la trompa el compuesto sódico separado, escurriendo fuertemente, se lava con éter y se seca prensando entre papel de filtro. Se disuelve ahora en 250 c. c. de agua, se filtra y se precipita la dicetona (en la disolución enfriada con hielo) con ácido acético. El

producto, que se solidifica rápidamente, se escurre a la trompa, se lava con agua y se seca en el desecador.

Prismas incoloros que funden a 60°. Rendimiento : 20-22 gr.

Experiencia. Reacción con el cloruro férrico, como para el éster acetilacético (página 125).

Éster malónico



50 gr. de ácido monocloroacético (en 100 c. c. de agua),

28 gr. de carbonato sódico anhidro,

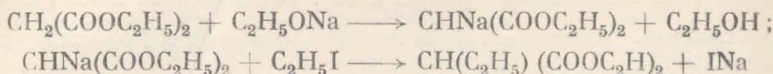
40 gr. de cianuro potásico pulverizado.

Póngase la disolución de ácido monocloroacético en una ancha cápsula de porcelana, manténgase la temperatura a unos 50° y neutralícese con carbonato sódico. Añádase entonces el cianuro potásico y caliéntese lentamente en la vitrina, agitando bien, hasta formación del ácido cianacético, que tiene lugar con producción de mucha espuma. Cuando la intensidad de la reacción disminuye, se concentra el líquido en baño de arena, lo más rápidamente posible, hasta que la masa resultante, de color pardo, indique una temperatura de unos 135°. Al enfriar debe agitarse constantemente para evitar que se aglomere la masa.

Pulverícese rápidamente en un mortero de porcelana y pásese la sal a un matraz de medio litro provisto de refrigerante de reflujo. Cúbrase con 20 c. c. de alcohol absoluto, déjese caer lentamente por el tubo del refrigerante la mezcla, enfriada, de 80 c. c. de alcohol absoluto y 90 c. c. de ácido sulfúrico concentrado y caliéntese en baño de agua, durante dos horas, agitando con frecuencia. Enfríese luego rápidamente; añádanse 100 c. c. de agua y escúrrase a la trompa la sal no disuelta.

Extráigase dos veces con éter el líquido filtrado; júntense los extractos, lávense con agua y luego con disolución de carbonato sódico. (Cuidado; producción de anhídrido carbónico.) La disolución etérea se seca sobre cloruro cálcico, se evapora el éter y se destila el residuo. Punto de ebullición : 195°. Rendimiento : 45-50 gr.

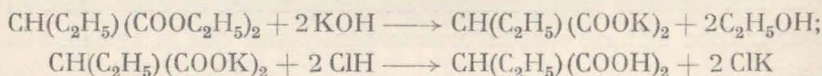
Éster etilmalónico



- 32 gr. de éster malónico,
 130 c. c. de alcohol absoluto,
 4,6 gr. de sodio,
 35 gr. de ioduro de etilo, o 30 gr. de bromuro de etilo.

Disuélvase el sodio en el alcohol, en un pequeño matraz redondo provisto de refrigerante de reflujo, y déjese caer sobre la disolución de etilato, aún caliente, el éster malónico. Se separa el éster malónico sodado. Agitando, se añade el haluro de alcobilo, y se calienta en baño de agua hasta desaparición de la reacción alcalina (de una a dos horas). Destílese el alcohol al vacío, a 40°-50°, y extráigase el residuo con éter, después de haberle añadido algo de agua. Séquese sobre sulfato sódico calcinado y destílese una vez separado el éter. Punto de ebullición : 206°-208°. Rendimiento : 30 gr.

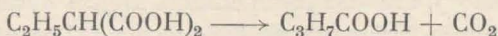
Ácido etilmalónico



- 25 gr. de éster etilmalónico,
 19 gr. de hidróxido potásico (en 17 c. c. de agua).

Póngase la disolución tibia de hidróxido potásico en un matraz con refrigerante, y añádase, agitando lentamente, el éster etilmalónico. Primeramente se produce una emulsión, separándose luego el compuesto potásico de adición. Caliéntese en baño de agua hasta desaparición, por saponificación, de la capa oleosa. Para separar la parte aún no saponificada, extráigase, una vez frío, dos veces con éter, decántese éste y en el líquido que queda precipítese el ácido etilmalónico añadiendo ácido clorhídrico (partes iguales de ácido clorhídrico concentrado y de agua). La disolución ácida se extrae tres veces con éter (40 c. c. cada vez). Se seca sobre sulfato sódico y se evapora el éter al baño maría. Recrístalícese el residuo en benceno. Punto de fusión : 111,5°. Rendimiento : 15-17 gr.

Ácido butírico



Calientese, en un tubo de ensayo introducido en baño de aceite, a 180°, el ácido etilmalónico impuro, hasta que cese la producción de anhídrido carbónico (aproximadamente un cuarto de hora). El residuo está formado por ácido butírico (olor).

Éster bencilmalónico

Operación análoga a la descrita en la síntesis del éster etilmalónico, sustituyendo el bromuro de etilo por 28 gr. de cloruro de bencilo. Punto de ebullición : 173° a una presión de 15 mm. ; 183° a 20 mm. ; 188° a 25 mm. Rendimiento : 29-30 gr. (1).

Ácido bencilmalónico

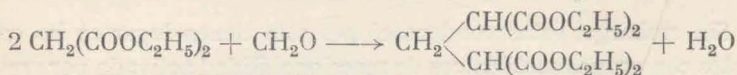
Síganse las indicaciones dadas para el ácido etilmalónico, partiendo de 20 gr. de éster bencilmalónico y 11 gr. de hidróxido potásico, en 10 c. c. de agua. Se recristaliza el producto bruto en benceno. Rendimiento : 16 gr. Punto de fusión : 117°.

Ácido fenilpropiónico

Como en el ácido butírico. Destila, sin descomponerse, a 270°. Punto de fusión : 48°.

Una variante de esta reacción es la que se produce entre el éster sodomalónico y el éster cloroacético, con saponificación consiguiente a ácido etanotricarbónico. Por desprendimiento de anhídrido carbónico se obtiene ácido succínico.

Éster metilenobismalónico y ácido glutárico



32 gr. de éster malónico,

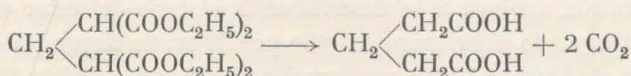
8 gr. de disolución de formaldehído al 40 %,

0,5 gr. de piperidina, o de dietilamina.

(1) Las proporciones de reactivos indicadas pueden dar predominantemente éster malónico sin sustituir y éster dibencilmalónico. Es mejor usar proporciones como estas: 1 mol de malonato de etilo, 0,5 moles de haluro y 0,5 átomos-gramo de sodio. Así lo aconseja R. DOLIQUE, Tesis de la Facultad de Ciencias de París, 1931, y así lo han comprobado, según comunicación particular, J. PASCUAL y J. M.ª PIÑAR, de la Universidad de Sevilla. — *N. del T.*

Mézclense la formalina y el éster malónico en un pequeño matraz, enfríese con hielo y añádase la piperidina. Déjese durante 12 horas cerrado, y caliéntese varias más en baño de agua. Decántese del agua la masa aceitosa formada, y destílese en el vacío. La temperatura se mantiene primero a 50°, con lo cual destila toda el agua; se deja subir después hasta que a 190°-200°/12 mm. pasa el éster metilenobismalónico. Punto de ebullición: 197°-198°, a 12 mm. Rendimiento: 25-30 gr.

Ácido glutárico



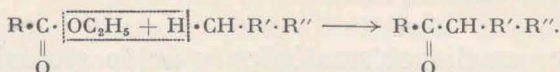
10 gr. de éster metilenobismalónico,

10 c. c. de ácido clorhídrico concentrado en 10 c. c. de agua.

Hiérvase la mezcla de éster y de ácido durante seis horas a reflujo, hasta desaparición de la capa oleosa. Evapórese a sequedad en baño maría y destílese al vacío el ácido glutárico, semisólido. Punto de ebullición: 185°-195°/10 mm. Fórmase en esta reacción algo de anhídrido, que se convierte de nuevo en ácido por calentamiento del líquido destilado con unas gotas de agua. La masa sólida que se obtiene al enfriar debe recristalizarse en benceno. Punto de fusión: 97°-98°. Rendimiento: 3 gr. aproximadamente.

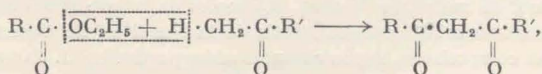
Generalidades

Por condensación de ésteres entiéndese la unión de compuestos provistos de un grupo metilénico con una molécula de éster, separándose una molécula de alcohol y formándose un nuevo compuesto carbonado:

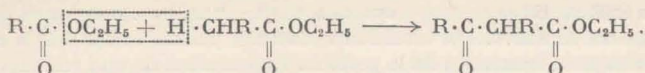


Sin embargo, estas condensaciones sólo tienen lugar en los compuestos con grupos metilénicos de reaccionabilidad activada por grupos próximos, formulariamente no saturados (por ejemplo: —H₂C—C=O, —CH₂—C≡N ó —CH₂—C₆H₅).

De este modo se obtienen las β-dicetonas al reaccionar los ésteres con las cetonas:

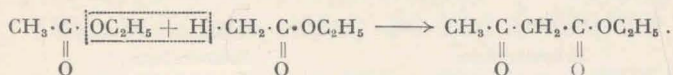


y los ésteres de β -cetoácidos al hacerlo los ésteres entre sí :



Variando los componentes puede tomar la reacción distintos rumbos (Wislicenus, Claisen). Como agentes condensantes sirven el sodio metálico, el alcoholato sódico y el amiduro sódico.

Las fórmulas precedentes, esquemáticas, sólo nos dejan ver el resultado final de las reacciones. Su curso lo estudiaremos en la condensación de dos moléculas de éster acético, a éster acetilacético, ya que en este caso se han hecho investigaciones exactas.



Equilibrio ceto-enólico

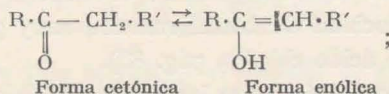
Para entender mejor lo que sigue, conviene hacer alguna consideración sobre las cetonas y los enoles. La antigua ley propuesta por Erlenmeyer de que los compuestos de la forma $\text{R} \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{R}'$ (enoles)



no podrían subsistir, debiendo pasar siempre a la forma estable $\text{R} \cdot \text{C} - \text{CH}_2 \cdot \text{R}'$ (cetonas), no ha podido mantenerse en pie con el



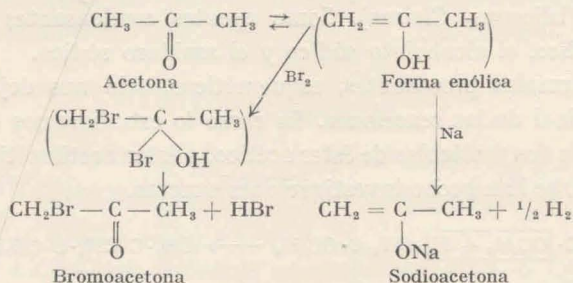
transcurso de los años. Se han encontrado un gran número de compuestos, en los cuales se establece un estado de equilibrio entre las dos formas posibles (enólica y cetónica) :



y existen, además, otros, conocidos sólo en forma enólica.

En general, podemos afirmar hoy que entre las cetonas y los enoles correspondientes existe siempre un equilibrio. En la unidad de tiempo pasan el mismo número de moléculas de cetona a enol que las que sufren la transformación inversa. En las cetonas simples reducece de tal modo la forma enólica, que no puede demostrarse su presencia experimentalmente, por lo que la cetona aparece analíticamente pura.

La existencia de tal fenómeno se deduce, para la cetona por ejemplo, de su capacidad de reaccionar con el sodio, para lo cual debe transformarse primero en forma enólica. En la misma proporción en que desaparece esta forma del equilibrio, se regenera de nuevo. Por mediciones cinéticas púdose comprobar la existencia de tal forma en la bromación de la acetona. La velocidad de esta reacción viene determinada por la de transformación de la forma cetónica en enólica, pues la adición del bromo es instantánea.



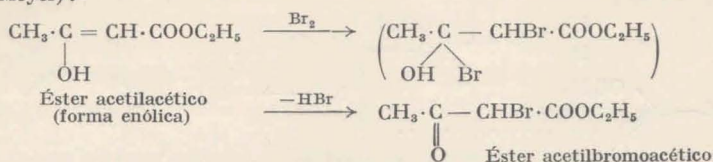
Si el CH_2 contiguo al grupo cetónico está unido además a otro grupo no saturado ($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$), como ocurre en el éster acetilacético, aumenta tan considerablemente la tendencia a enolizarse de la forma cetónica que, al lado de ésta, aparece la enólica libre en cantidad susceptible de ser medida. A este caso de isomería de equilibrio, en el cual los isómeros se transforman recíprocamente por desplazamiento de un doble enlace y migración de un átomo de hidrógeno, se le llama desmotropía (véanse formas áci- y pseudo-ácidos en los compuestos nitrados alifáticos, pág. 48). Como la velocidad de transformación en estos casos es relativamente pequeña, las dos formas pueden aislarse casi siempre por medios adecuados.

Si la velocidad aumenta, se hace imposible la separación, sea cual fuere la situación del equilibrio, y los componentes se convierten en tautómeros. Por lo tanto, llámase tautomería a una isomería de equilibrio con velocidad de transformación muy grande (ácido cianhídrico, pág. 84; ácido ciánico, pág. 85).

Por existir equilibrio entre las formas cetónica y enólica, se explica que cuerpos como el éster acetilacético, reaccionen en presencia de los reactivos cetónicos como si fuesen cetonas, mientras dan, por otra parte, las reacciones características del grupo enólico (carácter débilmente ácido, formación de sales, reacción con el cloruro férrico; analogía con los fenoles).

El empleo de métodos analíticos, físicos y químicos, nos permite investigar las cantidades de forma cetónica y de forma enólica que se encuentran en el éster

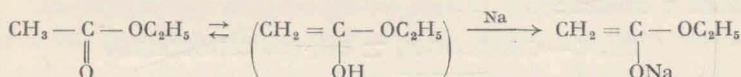
acetilacético de equilibrio. Así, podemos determinar su contenido enólico, por valoración con disolución de bromo, operando en tales condiciones que la velocidad de transformación de la forma cetónica en enólica sea muy pequeña (Knorr, K. H. Meyer):



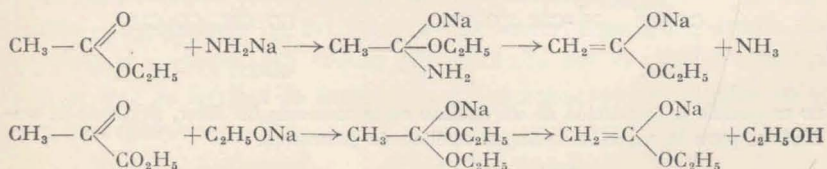
Análogamente ocurre en muchos de los casos que han sido estudiados. En algunos, incluso se ha logrado obtener las formas cetónica y enólica puras, lo que sólo es posible, como ya se ha indicado, cuando sea pequeña su velocidad de transformación.

Mecanismo de la síntesis del éster acetilacético

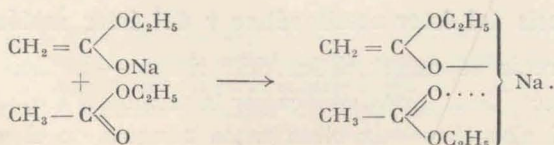
El proceso de formación del éster acetilacético, a partir del éster acético y del sodio, se ha aclarado al comprobarse que también aquí interviene un equilibrio ceto-enólico, el del éster acético. En la primera fase el sodio reacciona con el enoléster, desprendiéndose hidrógeno y formándose enolato sódico. (El derivado potásico del éster acético ha podido aislarse.)



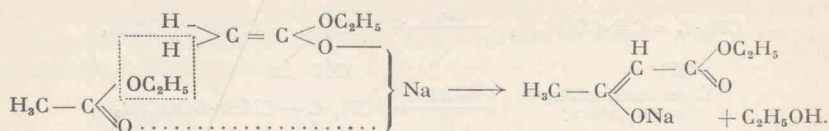
Si se verifica la condensación usando el amiduro o el alcoholato sódicos, hay primero unión de estos compuestos al grupo carbonilo, produciéndose luego el enolato de éster, con desprendimiento de amoníaco o de alcohol:



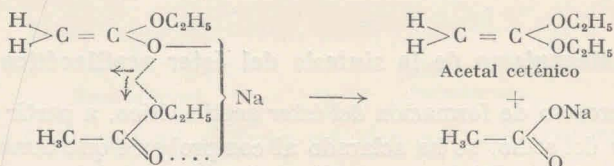
En la segunda fase reacciona el enolato de éster con una molécula de éster acético, formándose un compuesto de adición en el cual el metal se une coordinativamente a los dos componentes (véase quinhidrona, pág. 120):



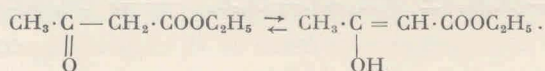
Este cuerpo puede estabilizarse en dos direcciones. Por condensación y desprendimiento de alcohol se forma el compuesto sódico de la forma enólica del éster acetilacético (reacción principal):



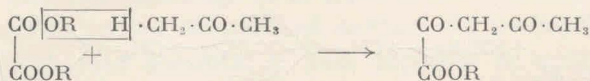
Por desplazamiento de enlaces en el complejo y desprendimiento de acetato sódico, aparece acetal ceténico (reacción secundaria). (La cetena es la cetona no saturada más sencilla $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$) (Scheibler):



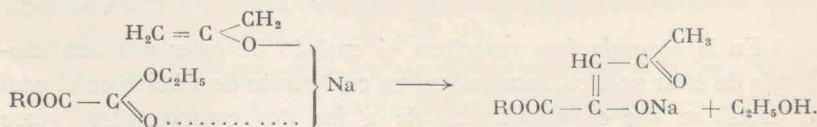
Por lo tanto, el producto final de la condensación es el éster acetilacético sodado, a partir del cual, y por la acción de los ácidos, se forma éster acetilacético libre, mezcla en equilibrio de las formas cetónica y enólica:



De un modo análogo se verifica la síntesis de los ésteres con las cetonas. En el caso de la condensación a oxalacetona del éster oxálico y de la acetona



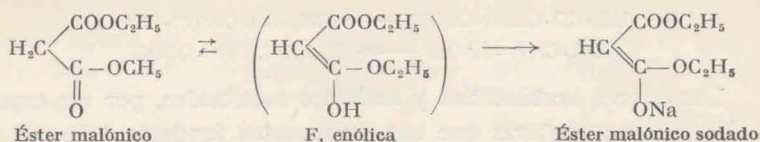
no es posible la formación de un enolato en la molécula del éster, sirviendo de mediadora para la reacción la forma enólica de la acetona:



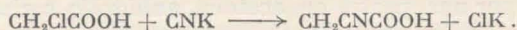
Síntesis del éster acetilacético y del éster malónico

Una propiedad característica del primero — la fácil formación de sales sódicas de la forma enólica por la acción del alcoholato sódico o del álcali alcohólico — la observamos también en el segundo. El

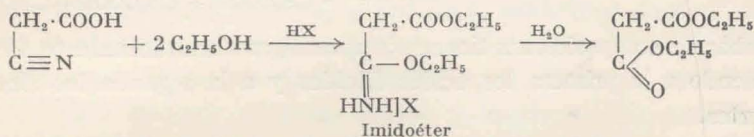
éster malónico es una forma cetónica pura, pero su compuesto sódico se deriva, según lo dicho, de la enólica :



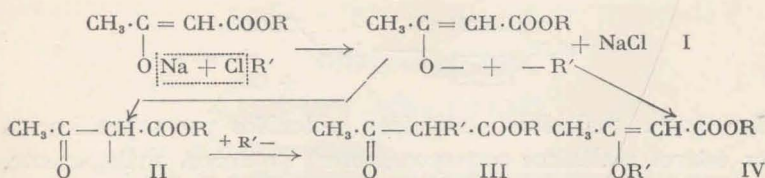
La síntesis del éster malónico se verifica a partir del ácido cianacético, formado por reacción entre el ácido cloracético y el cianuro potásico :



El grupo carboxilo del ácido cianacético se esterifica por tratamiento con alcohol en presencia de ácido, adicionándose además alcohol al resto cianico susceptible de reacción, con formación de un imidoéter que, como base que es, forma una sal con el ácido existente. Al verterla en el agua se hidroliza esta sal, produciéndose la sal amónica y el segundo grupo carboxílico del éster malónico :

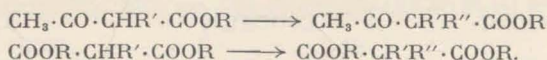


Los compuestos sodados de los ésteres acetilacético y malónico tienen una gran importancia en la síntesis, debido a su fácil reaccionabilidad con los cuerpos halogenados (por ejemplo, haluros de alcohol, ésteres de ácidos halogenados y cloruros de ácido). Separado el sodio con el halógeno, en forma de haluro sódico, queda un radical de éster (I) (tomando como ejemplo el éster acetilacético), que se transforma generalmente de tal manera que su valencia libre emigra del oxígeno al carbono (II), siendo allí saturada por el radical alcoholo, con lo que se explica la formación de compuestos alcoholados en el carbono (III).



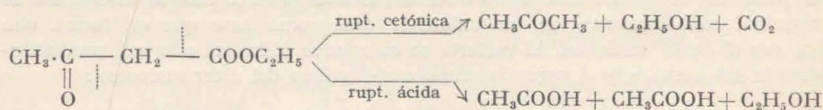
No obstante, si la velocidad de combinación (dependiente del medio y de la naturaleza de la sustancia) del radical alcoholo con el radical de éster primeramente formado, cuya valencia libre se encuentra aún en el oxígeno (I), es mayor que la de transformación del último, se obtendrán los derivados en el oxígeno de la forma enólica del éster acetilacético (éster O-alcohol- β -oxicrotónico) (IV).

Las fórmulas nos dicen también que podemos sodar de nuevo los ésteres alcohol-acetilacéticos o alcohol-malónicos, que con otra molécula de derivado halogenado darán los derivados dialcoholados, como en efecto ocurre.



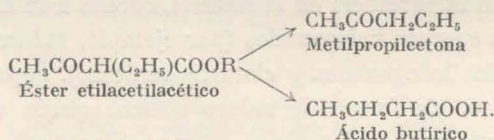
Los ésteres acetilacético y malónico sustituidos, por ser capaces de las mismas rupturas que sus compuestos fundamentales no sustituidos pueden transformarse en otros compuestos más sencillos.

El éster acetilacético, en presencia de agentes hidrolíticos, se descompone, por una parte, en acetona, anhídrido carbónico y alcohol (ruptura cetónica), y por la otra, en dos moléculas de ácido acético y alcohol (ruptura ácida):

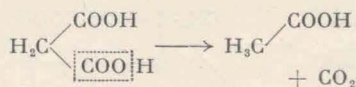


Ambas descomposiciones tienen siempre lugar simultáneamente, favoreciendo a la primera los ácidos diluidos y a la segunda los álcalis fuertes.

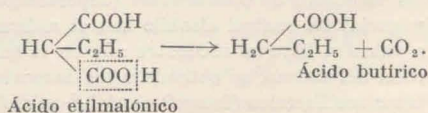
A partir de los ésteres acetilacéticos sustituidos prodúcese de un modo análogo acetona o ácido acético, también sustituidos.



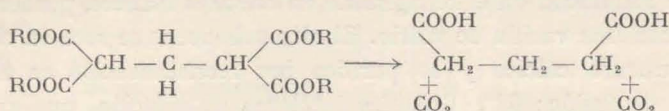
Sin embargo, para la obtención de ácidos acéticos sustituidos es mejor acudir al éster malónico, cuya descomposición es unívoca. Al calentarlo, se rompe el ácido malónico en ácido acético y anhídrido carbónico (¡dos grupos carboxilos en el mismo átomo de carbono!):



Los ácidos malónicos sustituidos (obtenidos por saponificación de los ésteres malónicos correspondientes) producen, análogamente, ácido acético sustituido y anhídrido carbónico:

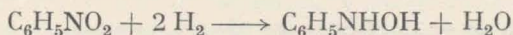


Interesante es también la síntesis a éster metileno-bimalónico, del éster malónico con el formaldehído, y su paso a ácido glutárico por saponificación y desprendimiento de anhídrido carbónico:



Reducción de los compuestos nitrados

Fenilhidroxilamina



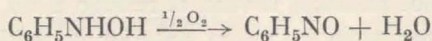
20 gr. de nitrobenzono (en 120 c. c. de alcohol absoluto).

Enfriando con hielo, satúrese la disolución alcohólica de nitrobenzono con amoníaco, primero, y con ácido sulfhídrico después, hasta abundante precipitación de sulfhidrato amónico cristalizado. Déjese en frío durante la noche, añádanse 200 c. c. de éter para precipitar el polisulfuro amónico amarillo, filtrese y lávese cuidadosamente con éter. La disolución etéreoalcohólica de fenilhidroxilamina resultante, se evapora a sequedad (al final en el vacío) y el residuo se trata con 60 c. c. de benzono caliente (no a más de 55°), se filtra al vacío y se deja cristalizar. La fenilhidroxilamina separada se filtra en un Buchner y se lava con algo de éter de petróleo. Rendimiento: 70-83 %. Punto de fusión: 82°.

La fenilhidroxilamina preséntase en agujas incoloras. Los preparados impuros oscurecen rápidamente.

Experiencia. Disuélvase, en 1 c. c. de agua caliente, unos centigramos de fenilhidroxilamina, añádanse unas gotas de disolución de nitrato de plata y alcalinícese con amoníaco. Reducción (pág. 141).

Nitrosobenzono



8 gr. de fenilhidroxilamina,

8 c. c. de ácido sulfúrico concentrado (en 130 c. c. de agua),

8 gr. de dicromato potásico (en 400 c. c. de agua).

Añádase la fenilhidroxilamina pulverizada al ácido sulfúrico enfriado con hielo, agítese continuamente y adiciónese luego la disolución de dicromato, también muy fría, toda de una vez. Escúrrase el nitroso-

benceno separado al vacío, lávese con agua, llévese a un matraz y destílese en corriente de vapor de agua. Las gotas oleosas, verdes, que se solidifican en el refrigerante en cristales blancos, pueden separarse con una varilla de vidrio. El nitrosobenceno se seca en el vacío sobre cloruro cálcico y se purifica por recristalización en alcohol. Punto de fusión: 68°. Cristales incoloros en solución, que una vez fundidos dan vapores verdes.

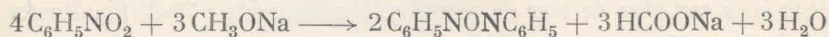
α -Naftilhidroxilamina



20 gr. de α -nitronaftalina (en 500 c. c. de alcohol al 96 %).

Sátrese la disolución de α -nitronaftalina, enfriando con hielo, primero con amoníaco y luego con ácido sulfhídrico. Déjese durante un día y viértase al siguiente en 1200 c. c. de agua, con lo que se precipita casi cuantitativamente la naftilhidroxilamina. Filtrese al vacío, lávese bien con agua helada, séquese y elimínese el agua de cristalización (una molécula) en el desecador al vacío. La naftilhidroxilamina puede recristalizarse en benceno. Rendimiento: 82 % del teórico. Punto de fusión: 79°.

Azoxibenceno



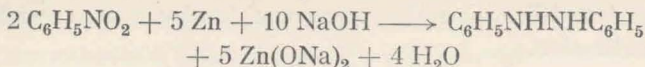
100 gr. de alcohol metílico,

20 gr. de hidróxido sódico,

15 gr. de nitrobenceno.

Hiérvanse estas sustancias con refrigerante de reflujo, durante seis horas, en baño de agua. Tómese entonces una muestra, dilúyase en agua y obsérvese, por el olor, si aún existe nitrobenceno no atacado. Si así fuese, prolongúese la ebullición hasta su desaparición total. Destílese el alcohol metílico, llévese el residuo a un vaso de precipitados, lavando con agua la vasija anterior y acidúlese con ácido clorhídrico. El aceite de la capa inferior se solidifica pronto en una masa cristalina, que se lavará varias veces con agua y se secará. El azoxibenceno se recristaliza en alcohol metílico. Rendimiento: 12 gr.

Agujas amarillas de punto de fusión: 36°.

Hidrazobenceno, a partir del nitrobenceno

25 gr. de nitrobenceno,

27 gr. de hidróxido sódico (en 100 c. c. de agua),

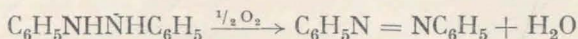
50 c. c. de alcohol,

50-65 gr. de polvo de cinc.

Aparato. Matraz redondo, con tubo de Anschütz (de dos bocas). La lateral se une mediante un trozo de goma ancho, de unos 15 cm., al tubo de un refrigerante de reflujo. Si el diámetro de ambos tubos no coincidiera, interpóngase otro, de vidrio, *ad hoc*.

Añádase, por la boca superior, a la disolución alcohólicoalcalina de nitrobenceno el polvo de cinc, en pequeñas porciones de 3-4 gr. y agítese enérgicamente. Como la reacción puede desarrollarse de manera tumultuosa, antes de cada nueva adición debe atenderse a que disminuya su intensidad. Cuando el líquido, primeramente rojizo (azobenceno), tome una coloración amarillenta, se añaden 350 c. c. de alcohol y se mantiene a ebullición durante una hora en baño maría. Filtrese la disolución hirviente, en un Buchner, lávese el polvo de cinc con 30 c. c. de alcohol caliente, enfríese con hielo el líquido filtrado y filtrese al vacío, después de algún tiempo, la masa cristalina, casi incolora, separada. La lejía adherida se separa mediante un lavado con alcohol al 30 %, y el producto impuro obtenido se transforma en azobenceno o en bencidina. Rendimiento: 15 gr.

Por recristalización en alcohol se obtiene un producto absolutamente incoloro (¡trabájese rápidamente!). Punto de fusión: 126°.

Azobenceno, a partir del hidrazobenceno

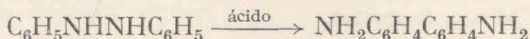
5 gr. de hidrazobenceno,

3 gr. de nitrito sódico, en 200 c. c. de agua.

Recúbrase, en un embudo de decantación, la disolución de nitrito con el hidrazobenceno disuelto en 200 c. c. de éter. Déjese caer gota a gota ácido clorhídrico concentrado, contorneando el embudo y procurando que el desprendimiento de gases no sea demasiado intenso. Cuando todo el nitrito haya reaccionado, sepárese la capa etérea,

lávese con disolución de carbonato sódico, séquese sobre cloruro cálcico y déjese evaporar el éter. El residuo se purifica por recristalización en alcohol metílico. Cristales rojos, que funden a 68°. Rendimiento casi cuantitativo.

Bencidina



10 gr. de hidrazobenceno,

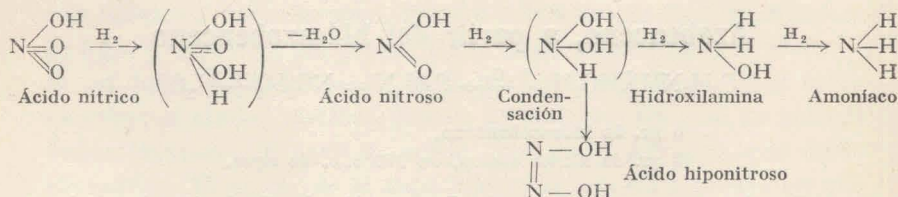
25 c. c. de ácido clorhídrico concentrado (en 300 c. c. de agua).

Agítese el hidrazobenceno pulverizado con ácido clorhídrico a la temperatura ambiente durante 15-30 minutos, y cuando se haya disuelto completamente, caliéntese a ebullición por corto tiempo y filtrese en caliente. Déjese enfriar, añádase a la disolución clorhídrica un pequeño exceso de sosa cáustica concentrada, escúrrase a la trompa la base separada y elimínese el álcali por lavados con agua. Rendimiento : 80 % del teórico.

La bencidina se recristaliza en agua caliente, o en pequeña cantidad de alcohol. Hojitas de brillo de madreperla, que funden a 128°.

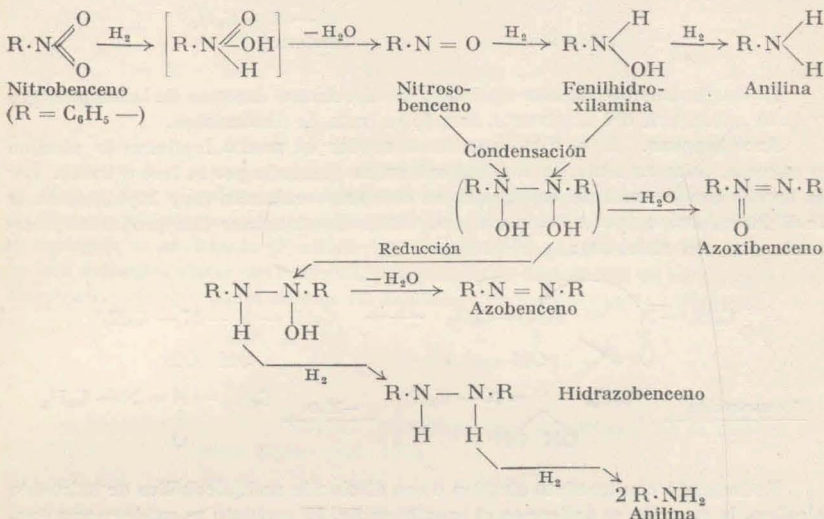
Generalidades

Si en la fórmula del ácido nítrico sustituimos el grupo hidroxilo por un radical orgánico, obtendremos los compuestos nitrados. La reducción de estos cuerpos se verifica, análogamente a la del ácido nítrico, por etapas. Primeramente se une el hidrógeno a su doble enlace $\text{N} = \text{O}$, y el producto resultante pasa luego a ácido nitroso, por deshidratación :



Este ácido se hidrogena de nuevo, y por deshidratación y condensación obtiéndose el ácido hiponitroso, como producto bimolar de la reducción. Una ulterior hidrogenación del ácido nitroso conduce a la hidroxilamina y, finalmente, al amoníaco.

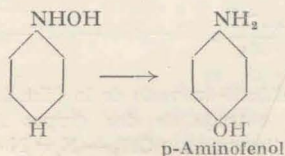
Las mismas fases se observan en la reducción de los cuerpos nitrados a compuestos nitrosos, hidroxilamínicos y amínicos, produciéndose también una bifurcación del proceso de la reacción por la formación de los azoxicompuestos, a consecuencia de la condensación de la fase nitroso con la hidroxilamínica. La posterior reducción de los azoxi-compuestos lleva a los aminoderivados, sucesivamente, por los peldaños azo e hidrazo.



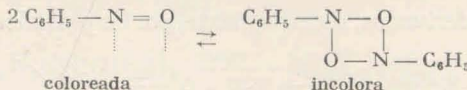
Escogiendo a voluntad las condiciones de reacción, puede lograrse una reducción más o menos intensa, y según las velocidades de reacción existentes en cada caso particular, se obtendrán unos u otros cuerpos de los indicados en el esquema. Si en las condiciones supuestas la velocidad de reducción ulterior de uno de los productos, es mayor que la de su formación, éste no podrá ser aislado.

Examinemos más detenidamente las diversas posibilidades de reducción del nitrobenzeno.

La **fenilhidroxilamina** se obtiene por reducción del nitrobenzeno en medio neutro o ligeramente alcalino (acción del sulfhidrato amónico en disolución alcohólica o del polvo de cinc sobre la emulsión acuosa del compuesto nitrado). La reacción pasa por la fase nitrosobenzeno, no aislable por los motivos anteriormente expuestos. La fenilhidroxilamina tiene propiedades enérgicamente reductoras (experiencia de la pág. 137). Al estado impuro es difícil de conservar y se resinifica rápidamente. Por la acción de los ácidos minerales se transforma en aminofenol (migración de la cadena lateral al núcleo):

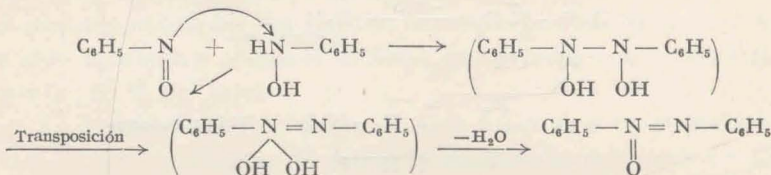


Nitrosobenceno. Como el nitrosobenceno no puede obtenerse por reducción directa del nitrobenceno, se prepara por oxidación de la fenilhidroxilamina. El nitrosobenceno en estado sólido es incoloro, pero fundido, en disolución y al estado de vapor, es verde. Este fenómeno se explica por la existencia de un equilibrio entre la forma monómera (estado de no saturación, representado por las valencias parciales de Thiele), coloreada, y la dímera, incolora :

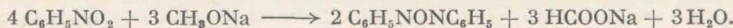


El desplazamiento de este equilibrio de disociación depende de la temperatura y de la naturaleza del disolvente, cuando se trata de disoluciones.

Azobenceno. Si el nitrobenceno se reduce en medio fuertemente alcalino prodúcese, primeramente, la fenilhidroxilamina (pasando por la fase nitroso). Por la acción condensante de los álcalis, se combinan entonces muy rápidamente la fenilhidroxilamina y el nitrosobenceno, dando azobenceno (los productos intermedios no son aislables):

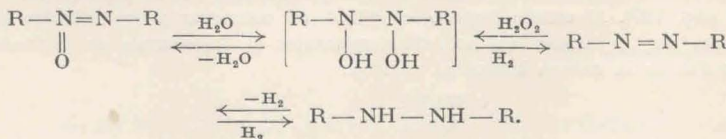


Reduciendo con metilato alcalino o con disolución metilalcohólica de hidróxido alcalino, la reacción se detiene en el azobenceno. El metilato se oxida en una cantidad equivalente de formiato :



Azobenceno-Hidrazobenceno. Por reducción alcalina aún más intensa del nitrobenceno obtiéndose azobenceno, siendo el azobenceno y la molécula hidratada productos intermedios (véase anteriormente). El azobenceno puede ser luego reducido a hidrazobenceno, que también puede formarse por reducción directa, alcalina, del nitrobenceno.

Así se llega al azobenceno tratando el nitrobenceno con disolución alcalina de cloruro de cinc, o por deshidrogenación del hidrazobenceno con ácido nitroso o con lejía y bromo. Obtíéndose también por reducción suave, con hierro metálico, del azobenceno. Inversamente, el azobenceno pasa a azoxibenceno por la acción del peróxido de hidrógeno :

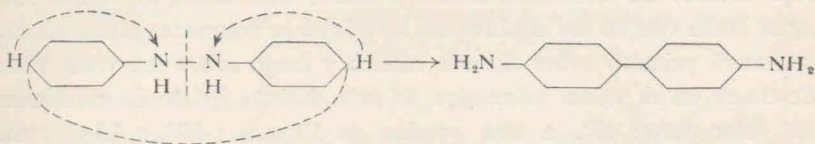


El azobenceno es el difenil-derivado de la diimida desconocida (HN = NH), que se estabiliza por la entrada de dos grupos fenilos. Conócense también azocompuestos alifáticos (diazometano $\text{CH}_3 - \text{N} = \text{N} - \text{CH}_3$, véase pág. 145). El

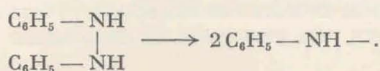
azobenceno, de color rojizo, es la sustancia madre de los colorantes azoicos (página 165).

Prodúcese el hidrazobenceno por reducción directa del nitrobenzeno, con polvo de cinc y álcali, en disolución alcohólica. El hidrazobenceno, incoloro, no es estable y presenta una gran tendencia a pasar a azobenceno. El oxígeno del aire, bajo la acción de la luz, origina ya esta transformación. Por reducción en medio ácido se rompe el enlace N—N, con formación de dos moléculas de anilina.

Tratando el hidrazobenceno con ácidos minerales, se transpone a bencidina :



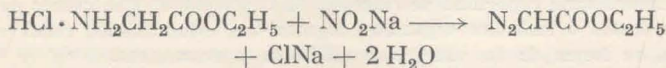
Por lo tanto, podemos considerar el hidrazobenceno como la difenilhidracina simétrica y reconocer, por el paso a bencidina, que la estructura hidracínica lábil se convierte en el sistema difenílico, termodinámicamente saturado. El mecanismo de esta transposición es desconocido, siendo tan sólo seguro que no se produce descomposición intermedia alguna en radicales del fenilnitrogeno (Wieland) :



La bencidina es, como diamina aromática, muy importante en la síntesis de los colorantes di-azoicos (véase pág. 166).

Compuestos diazoicos alifáticos

Éster diazoacético



25 gr. de clorhidrato del éster de la glicocola, en 50 c. c. de agua,
18 gr. de nitrito sódico.

Añádase a la disolución del éster la otra saturada de nitrito, enfríese a 5° y póngase en un tubo de bromo de 250 c. c. de capacidad. Cúbrase la mezcla con 15 c. c. de éter y añádase 1 c. c. de ácido sulfúrico al 10 %; agítese durante un minuto y déjese caer la capa inferior en un vaso rodeado de hielo. La capa etérea se pasará, filtrándola, a un erlenmeyer (100 c. c.). Cuando la disolución acuosa vuelve a estar a la temperatura de 5°, se repite la descomposición con ácido y la extracción con éter, del modo ya indicado; hágase lo mismo cinco o seis veces consecutivas, hasta que la capa etérea

adquiera un color amarillento muy débil (una coloración verde sería debida al ácido nitroso). Al extracto etéreo se le quita el ácido por extracción con disolución de carbonato sódico en exceso, y se seca sobre cloruro cálcico. La disolución etérea del éster impuro, ya seca, se satura con gas amoníaco y se deja, en frío y bien cerrada, durante veinticuatro horas, con lo que se separan impurezas oleosas de color rojo oscuro. La disolución amarillo clara, decantada, se lavará con agua hasta que en los líquidos del lavado no se reconozca el amoníaco, se secará primero sobre cloruro cálcico y luego sobre cal viva, y se destilará en el vacío sobre algo de esta última. Punto de ebullición del éster puro: 45°, a una presión de 12 mm.; 50°, a 15-16 mm. Rendimiento casi cuantitativo. El éster diazoacético se guardará en frascos con algo de hidróxido bórico.

Experiencias. Disuélvase 0,5 c. c. del éster en 2 c. c. de alcohol y añádase una gota de ácido clorhídrico diluído. ¡Desprendimiento de nitrógeno!

Diazometano. Disuélvase 1 gr. de hidróxido potásico en 3 c. c. de alcohol absoluto, añádanse 3 gotas de hidrato de hidracina y en seguida otras tres de clorofórm. Reacción violenta, con producción de diazometano gaseoso, amarillento. Vitrina (pág. 145).

Generalidades

De las consideraciones expuestas a continuación se deduce la relación existente entre las condiciones de estabilidad de los compuestos diazoicos y de las sencillas sustancias inorgánicas fundamentales:

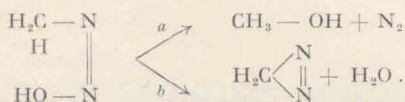
El enlace N—N de la hidracina $H_2N—NH_2$ es lábil, como se deduce claramente de su extraordinaria capacidad de reacción. Si se sustituyen sus átomos de hidrógeno por restos o radicales orgánicos, lógase una estabilización relativa de la molécula, en forma de las hidracinas alifáticas y aromáticas.

Deshidrogenando a la hidracina obtiéndose la diimida ($HN=NH$), tan inestable, termodinámicamente, que hasta hoy no ha sido posible obtenerla. También aquí se consigue una estabilización por enlace del grupo $N=N$ con radicales orgánicos. Si se sustituye tan sólo un átomo de hidrógeno, originanse aún productos inestables, tales como la fenildiimida $C_6H_5N=NH$, desconocida (véase fenilhidracina, página 161).

Partiendo de las diimidias y por entrada en su molécula de dos radicales aromáticos, obtiéndose los compuestos azoicos aromáticos, estables. Los alifáticos, por el contrario, son muy lábiles.

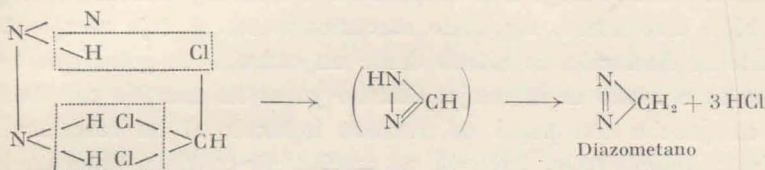
Si en las diimidias monosustituídas $R \cdot N = N \cdot H$, reemplazamos el átomo de hidrógeno aún existente por un hidroxilo, prodúcense los diazohidróxidos $R \cdot N = N \cdot OH$, que en la serie aromática se dejan estabilizar por su paso al tipo diazonio (véase el capítulo siguiente). Los

diazohidróxidos alifáticos se descomponen en alcohol y nitrógeno (a), pudiéndose, además, estabilizar intramolecularmente por desprendimiento de agua y cierre del anillo (b) :



Si en las condiciones de la reacción es mayor la velocidad del proceso a, produce la descomposición. Si, por el contrario, lo es la de b, fórmase un compuesto diazoico alifático.

Los diazohidróxidos alifáticos se obtienen haciendo reaccionar las aminas primarias con el ácido nitroso. Por ejemplo : el metildiazohidróxido $\text{CH}_3\text{N} = \text{N} - \text{OH}$ procedente de la metilamina se descompone en seguida en alcohol metílico y nitrógeno. El producto de estabilización de este diazohidróxido, el diazometano, sólo se puede obtener por la acción del cloroformo sobre la hidracina en medio alcalino (analogía con la formación de los isonitrilos (pág. 61) (Staudinger).

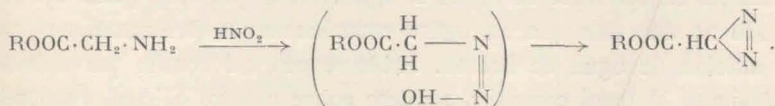


El anillo triangular del diazometano es extraordinariamente lábil, descomponiéndose fácilmente con desprendimiento de nitrógeno y unión del grupo metileno con el agente de la descomposición :

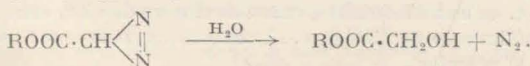


Para los compuestos diazoicos alifáticos se discute también una ordenación lineal ($\text{CH}_2 = \text{N} \equiv \text{N}$), en lugar de la cíclica.

Sin embargo, obtiéndose compuestos diazoicos alifáticos estables, por reacción de las aminas primarias, adecuadamente sustituidas, con el ácido nitroso. Así, por ejemplo, del éster de la glicocola :



También en este caso se observa la gran tendencia a la descomposición del anillo nitrógeno-carbono. En presencia de unas trazas de ácido, el agua lo descompone en éster glicólico y nitrógeno :



El agente catalítico de esta reacción es el hidrógeno (determinación de la concentración de hidrógeno-ión por determinación del volumen de nitrógeno desprendido; Bredig). El enlace N—N del éster diazoacético se mantiene en algunas reacciones, y Curtius obtuvo por primera vez la hidracina $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ partiendo de este éster.

Compuestos diazoicos aromáticos

Diazotación de la anilina



18,5 gr. de anilina,

20 c. c. de ácido sulfúrico concentrado, en 100 c. c. de agua,

14,5 gr. de nitrito sódico, en 40 c. c. de agua.

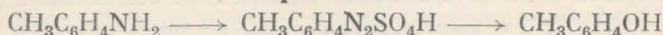
Añádase la anilina al ácido sulfúrico, lentamente y agitando. La precipitación de sulfato de anilina no estorba para el tratamiento ulterior. Enfríese luego a la temperatura ambiente y añádanse 140 gr. de hielo machacado. Agitando mecánicamente, se deja caer lentamente la disolución de nitrito desde un embudo de gotas que termina en el fondo de la vasija. Cuando ya se ha añadido casi toda, se comprueba con papel de almidón iodurado si ha reaccionado toda la anilina (pág. 152). Si es preciso, se continúa adicionando nitrito.

Fenol



La mitad de la disolución anteriormente obtenida se calentará a $40^\circ\text{--}50^\circ$ en baño maria hirviendo suavemente (termómetro en la disolución), hasta que la producción enérgica de nitrógeno, que se presenta muy pronto, haya casi terminado. El fenol formado se destila entonces en corriente de vapor de agua, hasta que unas gotas del destilado no den más que un ligero enturbiamiento (tribromofenol) por la adición de agua de bromo. Satúrese con sal común pulverizada, extráigase el fenol con éter, séquese sobre cloruro cálcico, evapórese el éter y destílese el fenol. Punto de fusión: 183° . Rendimiento: 6-7 gr.

Experiencia. A 3 c. c. de la disolución de la sal de diazonio se añaden, gota a gota, otros 3 c. c. de una disolución alcalina de cloruro de cinc, enfriando al mismo tiempo. Desprendimiento de nitrógeno. El benceno formado se reconoce por su olor (especialmente al calentar).

Diazotación de la p-toluidina.**p-Cresol**

25 gr. de toluidina,

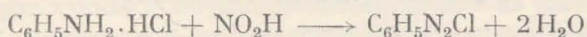
16 c. c. de ácido sulfúrico concentrado, en 150 c. c. de agua,

550 gr. de hielo,

20 gr. de nitrito sódico, en 50 c. c. de agua.

Opérese como dijimos para la anilina.

El paracresol destila a 195°-200°. Punto de fusión: 36°; punto de ebullición: 202°. Rendimiento: 10-15 gr.

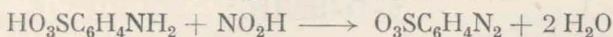
Cloruro de diazonio sólido

7 gr. de clorhidrato de anilina,

50 c. c. de alcohol.

Clorhidrato de anilina: Mézclense en la vitrina 9,3 gr. de anilina con 20 c. c. de ácido clorhídrico concentrado (D = 1,18); fíltrese al vacío, una vez frío, utilizando un embudo de placa de vidrio filtrante (o prénsese en un paño) y séquese en baño de agua.

Hágase llegar ácido nitroso ⁽¹⁾ a la disolución alcohólica de clorhidrato de anilina, enfriando simultáneamente con agua helada. Cuando todo el clorhidrato haya reaccionado (prueba del acetato sódico, página 165), sepárese por completo el cloruro de diazonio añadiendo 50 c. c. de éter, y lávese, luego de escurrido a la trompa, también con éter. Rendimiento casi cuantitativo. El cloruro de diazonio en estado sólido es muy explosivo, por lo que se disolverá en seguida en agua.

Ácido diazobencenosulfónico

10,5 gr. de ácido sulfanílico conteniendo el agua de cristalización (ú 8,7 gr. del anhidro),

2 gr. de hidróxido sódico, en 25 c. c. de agua,

4 gr. de nitrito sódico,

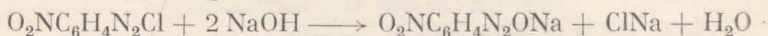
6 c. c. de ácido sulfúrico concentrado, en 40 c. c. de agua y 50 gr. de hielo.

Disuélvase, calentando, el ácido sulfanílico en la sosa cáustica y añádase a la disolución alcalina (tornasol) el nitrito sódico. Enfríese

⁽¹⁾ El método más sencillo para la obtención de N₂O₃ consiste en calentar suavemente una mezcla de trióxido de arsénico en pedacitos y ácido nítrico (D = 1,33). Interpóngase un frasco lavador vacío refrigerado con agua.

entonces a 50° y viértase, agitando, en la mezcla de ácido sulfúrico, agua y hielo. Sepárese el ácido diazobencenosulfónico que se escurre a la trompa al cabo de una hora; transfórmese aún húmedo en heliantina (pág. 160), o disuélvase en agua. El preparado seco puede explotar al frotarlo.

p-Nitrofenilantidiazotato

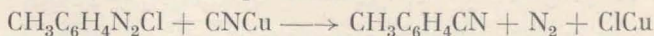


- 14 gr. de p-nitroanilina,
- 25 c. c. de ácido clorhídrico conc., en 25 c. c. de agua,
- 8 gr. de nitrito sódico, en 25 c. c. de agua,
- 70 gr. de hidróxido sódico, en 350 c. c. de agua.

Disuélvase en caliente la nitroanilina en el ácido clorhídrico diluido y viértase, agitando, sobre 100 gr. de hielo machacado. Diazótese entonces con la disolución de nitrito sódico y terminese la reacción calentando a 20° (prueba del acetato sódico, pág. 165). Añádase, filtrando si fuese necesario, a la disolución de hidróxido sódico, calentada a 50°-60°. Al enfriar, cristaliza el antidiazotato en laminillas amarillo-doradas. Filtrese al vacío y lávese con disolución saturada de sal común. Séquese sobre plato poroso. El producto impuro es conservable; se purifica por disolución en alcohol al 96 %, a 60°, filtración y evaporación del disolvente. Rendimiento casi cuantitativo.

Experiencia. Añádase a la disolución acuosa de antidiazotato disolución alcalina de β -naftol. No se produce coloración alguna. Acidúlese otra porción de la primera disolución, con lo que se forma la sal de diazonio; al añadir ahora la disolución alcalina de β -naftol prodúcese en seguida copulación. Ello es debido a que se forma primeramente sin-diazotato, cuya velocidad de copulación con el β -naftol es mayor que la de transposición a anti-diazotato.

p-Tolunitrilo



- 21,5 gr. de paratoluidina,
- 45 c. c. de ácido clorhídrico conc., en 50 c. c. de agua,
- 16 gr. de nitrito sódico, en 40 c. c. de agua,
- 50 gr. de sulfato de cobre, en 200 c. c. de agua,
- 55 gr. de cianuro potásico o 51 gr. de cianuro sódico, en 100 c. c. de agua.

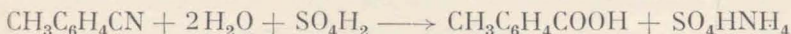
Caliéntese la disolución de sulfato de cobre en un matraz de dos litros, en baño de agua, y añádase lentamente la disolución de cianuro potásico (vitrina). El cianuro cuproso formado con despren-

dimiento de ácido cianhídrico, se disuelve en el exceso de cianuro potásico.

Se disuelve la toluidina en el ácido clorhídrico diluido, se enfria y se diazota añadiendo hielo (100 gr.), tal como se ha descrito en la página 147. La disolución de la sal de diazonio de la toluidina se añade en porciones de 10 c. c., agitando continuamente, a la de cianuro cuproso, calentada a 50°-60°. Prodúcese espuma y se desprenden nitrógeno y ácido cianhídrico (vitrina). Complétase la reacción calentando un cuarto de hora en baño de agua. La capa inferior decantada, resinosa, se destila en la vitrina en corriente de vapor de agua. El tolunitrilo, que se deposita principalmente en el tubo del refrigerante, se separa y se prensa entre papeles de filtro. El producto bruto sirve bien para las transformaciones ulteriores. Rendimiento : unos 15 gr.

Para purificarlo disuélvase en éter y sepárese el cresol que lo acompaña por agitación con lejía 2 normal. La impureza amarilla de azotoluol se destruye por agitación con una disolución de unos gramos de cloruro estannoso en 10 c. c. de ácido clorhídrico concentrado, y luego otra vez con lejía alcalina. Al evaporarse el éter fórmanse cristales incoloros. El tolunitrilo funde a 29° y hierve a 218°.

Ácido p-tolulíco



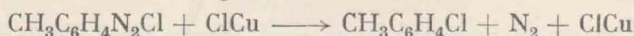
10 gr. de tolunitrilo,

30 c. c. de ácido sulfúrico conc., en 20 c. c. de agua.

Hiérvase a reflujo el nitrilo con el ácido sulfúrico diluido, hasta que aparezcan, en el tubo del refrigerante, cristales de ácido tolulíco que se volatiliza con el vapor de agua (unos $\frac{3}{4}$ de hora). Déjese enfriar y fíltrese. Si una muestra del producto impuro no se disuelve completamente en sosa cáustica diluida, se hervirá durante dos horas con un exceso de sosa, para saponificar la amida que lo impurifica, se filtrará y se precipitará el ácido tolulíco en caliente con ácido clorhídrico diluido. Recrystalícese en agua, con carbón animal. Punto de fusión : 177°. Rendimiento : 8-8,5 gr.

Acerca de la saponificación de los nitrilos a ácidos orgánicos, véase la página 84.

El ácido tereftálico se obtiene por oxidación en caliente del tolulíco con 2 $\frac{1}{2}$ moles de permanganato, en disolución alcalina. Las cadenas laterales carbonadas de los hidrocarburos aromáticos se transforman por oxidación en grupos carboxilos.

p-Clorotolueno

21,5 gr. de paratoluidina,
14 gr. de nitrito sódico en 50 c. c. de agua,
85 c. c. de ácido clorhídrico concentrado.

Obtégase monocloruro de cobre según las cantidades e indicaciones dadas para el nitroclorobenceno (v. más abajo), fíltrese al vacío y disuélvase en 80 c. c. de ácido clorhídrico concentrado.

Disuélvase en caliente la toluidina en el ácido clorhídrico, viértase sobre 100 gr. de hielo y procédase a la diazotación, enfriando bien. Viértase rápidamente la disolución del diazonio sobre la de monocloruro de cobre, enfiada a 0°; agítese la mezcla reaccionante durante dos a tres horas a la temperatura ambiente y caliéntese luego a 60° en baño de agua, hasta que termine el desprendimiento de nitrógeno. El clorotolueno separado se destila en corriente de vapor de agua, y se añade al destilado algo de lejía de sosa (separación del cresol); en un embudo de decantación se separa el p-clorotolueno oleoso de la disolución alcalina. Séquese sobre cloruro cálcico y destílese. Punto de ebullición: 158°-162°. Punto de fusión: 4°-7°. Rendimiento: 18-20 gr.

El ácido paraclorobenzoico se obtiene por oxidación del paraclorotolueno con 2 1/2 moles de permanganato, hirviendo a reflujo. Punto de fusión: 236°.

m-Nitroclorobenceno

60 gr. de sulfato de cobre,
20 gr. de cloruro sódico,
10 gr. de bisulfito sódico y 5 gr. de hidróxido sódico, en 50 c. c. de agua.

Caliéntese la disolución de sulfato de cobre y de sal común, en 200 c. c. de agua, a una temperatura de 60°-70°, y añádase la disolución alcalina de bisulfito sódico. Fíltrese a la trompa el precipitado blanco de monocloruro de cobre y suspéndase lo más rápidamente posible en 75 c. c. de ácido clorhídrico concentrado y 100 c. c. de agua.

28 gr. de m-nitroanilina,
80 c. c. de ácido clorhídrico conc., en 50 c. c. de agua,
14 gr. de nitrito sódico, en 35 c. c. de agua.

Entretanto se disuelve la m-nitroanilina caliente en el ácido clorhídrico diluido, enfiérese agitando y diazótase a una temperatura por debajo de 1°, con la disolución preparada de nitrito (33-34 c. c.).

(Papel de almidón iodurado.) Sepárense por filtración los copos formados (2-3 gr.) y déjese caer el filtrado, a 25°-30°, en un matraz de tres cuartos de litro que contenga la suspensión del monocloruro, agitando. El precipitado que se produce, se descompone por calefacción en baño maría, a reflujo, hasta que termine el desprendimiento de nitrógeno. Una vez frío, se decanta, se disuelve el residuo con 100 c. c. de benceno y se lava con agua y con álcali. Se deseca con cloruro cálcico, se evapora el benceno y se destila al vacío. El m-nitroclorobenceno hierve a 116°-117°, bajo una presión de 12 mm. (124°-125° a 18 mm.). Rendimiento : 21-22 gr.

Aparece en forma de cristales débilmente coloreados en amarillo, que funden a 44-45°.

p-Nitrobenzonitrilo



28 gr. de cianuro potásico,

25 gr. de sulfato de cobre, en 150 c. c. de agua.

Obtégase, a partir de la p-nitroanilina, la disolución de diazonio, según las indicaciones y cantidades enunciadas en el p-nitrofenilantidiazotato (pág. 148), añadiéndole, además, 350 c. c. de agua.

En un matraz de litro, conteniendo la disolución de sulfato de cobre casi hirviendo, se introduce el cianuro potásico pulverizado (vitrina). Caliéntese entonces a 90° y déjese caer en pequeñas porciones, agitando mecánicamente (si fuese necesario, agitación enérgica) la disolución de diazonio. A cada adición se produce, además de un desprendimiento de nitrógeno, un precipitado voluminoso que desaparece al agitar. Hiérvase, finalmente, unos minutos, y fíltrese a la trompa, una vez frío, el producto bruto.

Las impurezas inorgánicas se separan por cocción con 200 c. c. de ácido acético glacial, filtrando a la trompa y precipitando con el mismo volumen de agua. Al volver a calentar se disuelve todo en el ácido acético diluido, incluso las impurezas resinosas. Fíltrese en caliente, hiérvase el líquido filtrado con carbón animal y déjese cristalizar.

El p-nitrobenzonitrilo forma agujas ligeramente amarillas, que funden a 146°. Rendimiento : 10 gr.

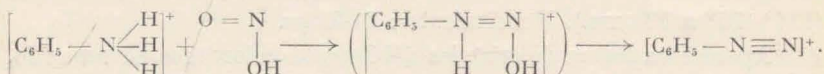
Obtiénese el ácido p-nitrobenzoico por saponificación del nitrilo, según hemos indicado para el ácido toluílico (pág. 149). Los cristales amarillo-pálidos, después de la recrystalización en alcohol, funden a 237°-238°.

Generalidades

Si dejamos actuar el ácido nitroso sobre las aminas primarias en disolución ácida (sales de arilamonio), obtendremos las sales de diazonio según el siguiente esquema :

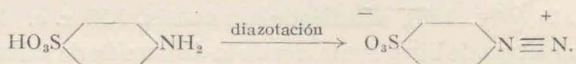


Efectivamente, el ion anilinio que reacciona con el ácido nitroso (reacción bimolecular) produce el ion diazonio, relativamente estable, pasando por una fase hipotética análoga, los diazohidróxidos :



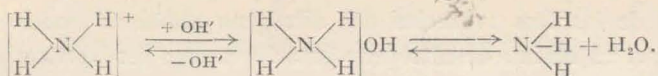
Las sales de diazonio pueden compararse con las amónicas por lo que respecta a sus propiedades físicas y químicas (por ejemplo, solubilidad, reacción neutra, disociación electrolítica y conductibilidad eléctrica).

Si en el núcleo aromático de un compuesto de diazonio existe un grupo ácido, éste entra en relación intramolecular con el complejo diazónico básico. Así, por ejemplo, obtenemos el ácido diazobencenosulfónico neutro y de estructura betáinica, por diazotación del ácido sulfanílico (dipolo p. 27) :

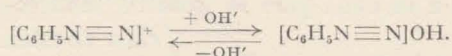


Las sales de diazonio se descomponen más o menos fácilmente, con desprendimiento de nitrógeno (las sólidas son explosivas), y por esto se obtienen a bajas temperaturas. Como se unen con las aminas libres, y éstas podrían producirse por descomposición hidrolítica de las sales de anilina durante la reacción de diazotación, debe operarse siempre con un suficiente exceso de ácido. Por lo general, úsanse para 1 mol de amina 2 $\frac{1}{2}$ -3 moles de ácido, sirviendo uno para dar la sal de amonio y otro para descomponer el nitrito. Para saber cuando se ha agregado suficiente cantidad de nitrito, se reconoce la existencia en el líquido que se diazota del ácido nitroso libre, mediante el papel de almidón iodurado, con el cual debe dar color azul, aún después de bastante tiempo de no añadir nitrito. (Para la reacción con acetato sódico, véase pág. 165).

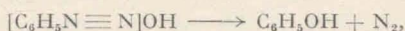
Acción de los álcalis. También en esto hay analogía manifiesta entre las sales de diazonio y las amónicas. En disolución alcalina se unen los iones amonio e hidroxilo dando hidróxido amónico, que se descompone en amoniaco y agua :



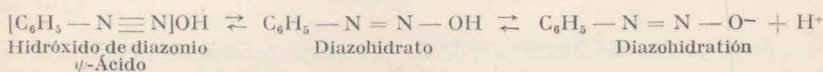
De manera análoga ocurre con los iones diazonio e hidroxilo, produciéndose hidróxidos de diazonio (sólo conocidos en disolución), bases cuyo poder oscila entre el del hidróxido amónico y el de las bases amónicas cuaternarias.



Las transformaciones de los hidróxidos de diazonio pueden tener lugar en dos direcciones distintas: produciendo fenoles con desprendimiento de nitrógeno (véase el mecanismo de la reacción en la pág. 155):

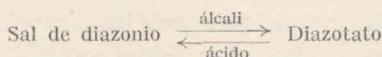


o pasando (reacción reversible) a los diazohidratos isómeros, con desplazamiento de enlaces y aparición del doble enlace $\text{N} = \text{N}$. Estos compuestos son débilmente ácidos y se disocian en diazohidratación e hidrógenoion:



Los diazotatos son sales formadas por unión de diazohidrato-ion y álcali-ion.

Así, las sales de diazonio se convierten con un exceso de álcali en hidróxidos de diazonio primero y en diazotatos alcalinos después. El hidróxido de diazonio es, por consiguiente, un ψ -ácido, siendo el hidrato diazoico el ácido correspondiente. Al revés, la disolución acuosa de un diazotato está hidrolizada por ser el hidrato diazoico un ácido débil, y como además debe existir equilibrio con el ψ -ácido, hidróxido de diazonio, también éste estará presente en alguna cantidad. En disolución ácida el hidróxido de diazonio pasa a sal y las disoluciones de diazotato se transformarán completamente con un exceso de ácido en sales de diazonio. El hidrato diazoico es, pues, la ψ -base del hidróxido de diazonio. Vemos, así, que los dos caminos de la reacción reversible



pasan las mismas fases intermedias. Las velocidades de reacción y el que sean aislables o no estas fases, depende de las circunstancias en que se opere.

Isomería de los compuestos diazoicos

De algunos compuestos del tipo $\text{Ar} - \text{N} = \text{N} - \text{R}$ conócense dos formas. La explicación que hoy se da de esta isomería se basa en la teoría de Hantzsch-Werner acerca de la ordenación en el

espacio de las tres valencias del nitrógeno según el modelo de un tetraedro. El átomo de nitrógeno estaría en uno de los vértices del tetraedro y sus valencias irían dirigidas hacia los otros tres. Según ello, para el compuesto $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ obtendríamos dos disposiciones posibles; en un caso Ar y R se encontrarían cercanos en el espacio (forma sin), y en el otro, alejados (forma anti) (fig. 43). (La explicación es análoga a la dada para la isomería maleico-fumárica.) Esta

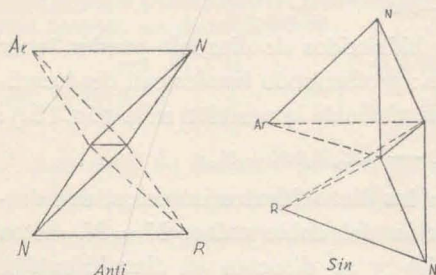
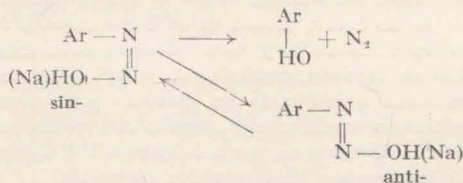


FIG. 43

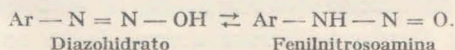
clase de estereoisomería se ha observado en los diazotatos, diazocianuros y diazosulfonatos ($\text{R} = -\text{ONa}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ y $-\text{SO}_3\text{Na}$).

Por ejemplo, en la reacción entre la sal de diazonio y el álcali, produce primero la forma *sin* del diazotato. Su mayor contenido energético puede reconocerse en la fácil descomposición, con formación de fenol y desprendimiento de nitrógeno, y en que se une con las aminas aromáticas y con los fenoles (pág. 164). Por transposición origina la forma *anti*, estable e incapaz de copularse. Si se destruye esta forma por aportación de energía (calentando) produce intermediariamente, de modo muy probable, la forma *sin*, que luego se descompone también:



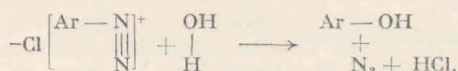
Análogas son las condiciones para los diazocianuros y los diazosulfonatos. También en ellos es la forma *sin*, lábil, muy reaccionable y transformable en la *anti*, estable y difícil de reaccionar. Razones de semejanza permiten suponer para cualquier compuesto diazoico la existencia de dos formas, aunque sólo haya sido aislada una.

Nótese también que algunas reacciones de los diazotatos sólo pueden explicarse suponiendo un equilibrio isomérico (tautomería, pág. 84) entre el diazohidrato y la fenilnitrosoamina:



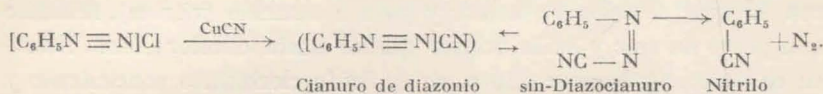
Descomposición de los compuestos diazoicos

La descomposición de los diazohidratos en fenol ha sido ya descrita. El mecanismo de formación de éste, a partir de la sal de diazonio :

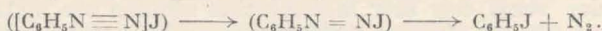


es todavía desconocido.

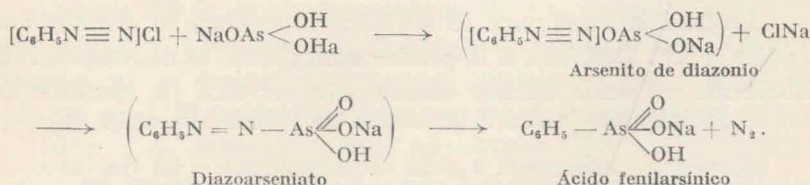
El curso de la reacción de Sandmeyer, que permite sustituir los grupos aminoarómicos por halógenos, pasando por los compuestos de diazonio, es muy complicado. Así, al reaccionar la sal de diazonio con el cianuro de cobre se forma primeramente cianuro de diazonio, que pasa a diazocianuro; seguramente se produce entonces un complejo del diazocianuro con el cianuro cuproso, como producto intermediario, que se descompone por la acción catalítica de la sal de cobre en benzonitrilo y nitrógeno :



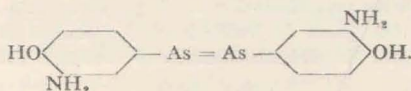
De modo análogo se desarrollan las reacciones en que se producen hidrocarburos aromáticos halogenados. La sal de cobre puede sustituirse por los hidrácidos halogenados y el polvo de cobre (Gattermann). En la reacción de las sales de diazonio con el ioduro potásico prodúcese ioduro de diazonio, que se descompone sin necesidad de catalizador, pasando por el diazoioduro, no aislable, de un modo tan rápido y regular que por este método puede prepararse el iodobenceno :



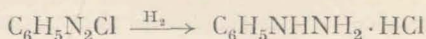
La introducción del radical arsénico en el núcleo aromático por reacción de las sales de diazonio con el arsenito sódico es de gran interés terapéutico. El arsenito de diazonio que se forma primeramente pasa a sin-diazoarseniato, y éste se descompone en nitrógeno y ácido fenilarsénico :



Por reducción de los ácidos arsénicos aromáticos se obtienen los arsenobencenos. El diclorhidrato del dioxidiaminoarsenobenceno es el salvarsán.



Fenilhidracina



35 gr. de anilina,
 70 c. c. de ácido clorhídrico conc., en 70 c. c. de agua,
 27 gr. de nitrito sódico, en 60 c. c. de agua,
 118 gr. de sulfito sódico, neutro, anhidro, o 236 gr. del cristalizado (7 H₂O).

Diazótese la anilina siguiendo las indicaciones dadas (pág. 146) y viértase a chorro la disolución obtenida sobre la de sulfito saturada, enfriada a 0°. En el líquido rojoanaranjado oscuro resultante se forma un precipitado; se agita mecánicamente, a la temperatura ambiente, hasta que calentada una muestra del líquido a ebullición permanezca transparente. Si se produjera aún un enturbiamiento, se añadirá más sulfito. Llévase a un matraz de medio litro, caliéntese hasta coloración oscura y añádanse 70 c. c. de ácido clorhídrico concentrado, agitando, con lo que el color se aclara y pasa a amarillo (vitrina). Añádase aún polvo de cinc y ácido acético glacial hasta decoloración. Filtrese en caliente, agréguese 250 c. c. de ácido clorhídrico concentrado y filtrese a la trompa el clorhidrato de fenilhidracina, que se habrá precipitado al enfriar a 0°.

Prénsese fuertemente en un paño, desháganse los grumos con un poco de agua en un mortero, trátase la papilla, bajo éter, en un embudo de decantación, con 200 c. c. de sosa cáustica al 15 %, y extraígame dos veces con éter la disolución alcalina sin agitar excesivamente (emulsión). Los extractos etéreos reunidos se secan sobre carbonato potásico, se destila el disolvente y se fracciona el residuo en el vacío. La fenilhidracina hierve a 120° bajo una presión de 12 mm., y a 124° a 15 mm. Rendimiento: 25-27 gr.

La fenilhidracina pura se solidifica al enfriar, en cristales que funden a 23°. Destilada a la presión atmosférica, se descompone. Su disolución en ácido acético diluido debe ser total (la aparición de un enturbiamiento indica la presencia de difenilhidracina).

Experiencias. Añádanse a 3 gotas de fenilhidrazina y 2,5 c. c. de agua, 2 gotas de ácido acético glacial y una de benzaldehído. Al agitar aparece prontamente un precipitado floculoso de benzilidenofenilhidracina. Recrystalícese en alcohol al 50 %. Punto de fusión: 156° (pág. 162).

Caliéntese a ebullición una disolución de 1 gr. de sulfato de cobre en 25 c. c. de agua y añádanse dos gotas de fenilhidracina disueltas en otras dos de ácido acético y 1 c. c. de agua. El benceno formado se reconoce por el olor y puede ser destilado.

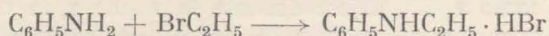
Glucosazona a partir de la sacarosa

Caliéntese en un pequeño erlenmeyer 1 gr. de sacarosa con 8 c. c. de agua y 2 c. c. de ácido sulfúrico 2-n, durante una hora, en baño de agua; neutralícese el ácido mineral con 2 gr. de acetato sódico y añádase 1 gr. de fenilhidracina. Después de dos horas de permanencia en baño maría, fíltrese a la trompa la osazona formada, disuélvase en alcohol hirviendo y añádase agua hasta enturbiamiento. Punto de fusión: 205°.

Fenilmetilpirazolona

Se mezclan en un tubo de ensayo 5 gr. de fenilhidracina recién destilada con 6 gr. de éster acetilacético y déjese durante dos horas. Con una pipeta se quita el agua separada y se calienta el producto de condensación durante dos horas en baño maría. Viértase luego en una cápsula, tritúrese una vez frío con algo de éter y escurránse a la trompa los cristales separados. Para eliminar las impurezas adherentes, resinosas y coloreadas, se trata el producto impuro en un mortero pequeño, con una mezcla de una parte de alcohol y tres de éter; se extiende sobre plato poroso y se recristaliza en poca cantidad de alcohol (carbón animal). Punto de fusión: 127°. Rendimiento: 6-8 gr.

Etilanilina



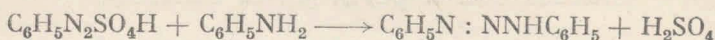
47 gr. de anilina,

66 gr. de bromuro de etilo,

35 gr. de nitrito sódico, en 100 c. c. de agua.

Caliéntense la anilina y el bromuro de etilo durante dos horas y media en baño maría, a reflujo. Del producto de la reacción, casi completamente solidificado, se elimina el exceso de bromuro de etilo, calentando en vasija abierta. Disuélvase entonces en 100 c. c. de agua y añádanse 200 gr. de hielo machacado, 60 c. c. de ácido clorhídrico concentrado y, lentamente, la disolución de nitrito sódico. El aceite amarillo que se deposita se extrae en seguida con éter y se destila éste sin secar. El residuo se reduce con 60 gr. de granalla de estaño y 100 c. c. de ácido clorhídrico concentrado, que al principio se añade en porciones de 10 c. c., enfriando bien. Caliéntese aún durante media hora en baño maría y destílese, después de tratar con lejía alcalina concentrada, en un matraz de litro, en corriente de vapor de agua. Para el tratamiento ulterior, véase la anilina (página 56). Rendimiento: 18-20 gr. Punto de fusión de la etilanilina: 209°. Procúrese terminar la preparación en un solo día.

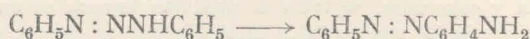
Diazoaminobenceno



- 20 gr. de anilina,
 10 c. c. de ácido sulfúrico concentrado, en 100 c. c. de agua,
 7,4 gr. de nitrito sódico, en 20 c. c. de agua,
 50 gr. de acetato sódico, en 150 c. c. de agua.

Diazótese la anilina como hemos dicho, reaccionando con las cantidades indicadas sólo la mitad. Añádase entonces la disolución de acetato sódico; déjese durante media hora, filtrese a la trompa el precipitado, lávese con agua, prénsese, séquese y recristalícese en alcohol o benceno. Punto de fusión: 98°. Rendimiento casi cuantitativo.

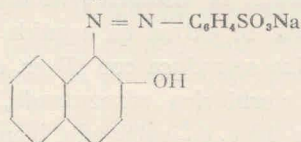
Aminoazobenceno



- 5 gr. de diazoaminobenceno,
 13 gr. de anilina,
 3 gr. de clorhidrato de anilina.

Calientese durante una hora la mezcla de los reactivos en baño maría, a lo sumo a 40°, déjese durante la noche a la temperatura ambiente y viértase al día siguiente en una mezcla de 30 c. c. de ácido clorhídrico concentrado y 30 gr. de hielo. Transcurridas algunas horas, escúrrase a la trompa, el clorhidrato del aminoazobenceno precipitado y lávese con algo de ácido clorhídrico diluido. Calientese con 15 c. c. de alcohol y déjese gotear amoniaco concentrado, agitando, hasta que la disolución sea casi incolora. El clorhidrato se disuelve transitoriamente; al enfriar cristaliza la base libre en prismas amarillos, que funden a 127°.

Anaranjado de β -naftol

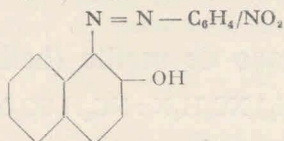


- 7,3 gr. de β -naftol, disuelto en
 3 gr. de hidróxido sódico y 40 c. c. de agua.

Sobre la disolución alcalina de β -naftol, enfriada con hielo, se vierte rápidamente la del ácido diazobencenosulfónico (véase pág. 147). Agítese durante una hora; vuélvase a disolver, calentando, el colorante

precipitado y añádanse, agitando, 50 gr. de sal común. Una vez fría, escúrrase a la trompa la substancia colorante y extiéndese sobre plato poroso. Rendimiento : 16-17 gr.

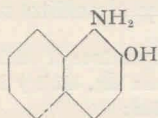
Rojo de p-nitroanilina



- 14,5 gr. de β -naftol, disueltos en
- 4 gr. de hidróxido sódico y 200 c. c. de agua,
- 12 gr. de acetato sódico, en 15 c. c. de agua.

Prepárese, partiendo de la nitroanilina, una disolución de diazonio en la forma indicada en la página 147, añádase la de acetato sódico para neutralizar el ácido mineral, y luego la de β -naftol, alcalina y enfriada con hielo, agitando continuamente. Al cabo de un tiempo se filtra a la trompa el colorante, se lava con disolución de sal común y se seca. Rendimiento : 35 gr.

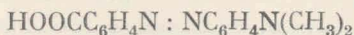
Aminonaftol, a partir del anaranjado de naftol



Añádanse a la disolución caliente de 10 gr. de anaranjado de naftol en 100 c. c. de agua, de diez a veinte gramos de hidrosulfito sódico, hasta que desaparezca la coloración amarilla. Cuando frío, fíltrese a la trompa el aminonaftol precipitado. Rendimiento: 6-7 gr. Para purificarlo se transforma en clorhidrato, que se recristaliza en ácido clorhídrico diluido añadiendo acetato sódico.

El clorhidrato forma agujas incoloras, perfectamente estables en estado seco.

Rojo de metilo

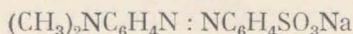


- 6 gr. de ácido antranílico,
- 4 gr. de dimetilanilina.

Ambos reactivos se suspenden en 100 c. c. de agua, añadiendo luego alcohol hasta formar una disolución homogénea. Haciendo llegar una corriente de ácido nitroso gaseoso (pág. 147) precipitase el pro-

ducto de la copulación. Cuando no aumente más la cristalización, filtrese a la trompa, séquese en el desecador, cristalice en clorobenceno, filtrese de nuevo a la trompa y lávese con éter de petróleo. El colorante se obtiene en finas agujas sedosas, con un rendimiento de unos 6-7 gr.

Anaranjado de metilo (heliantina)



6 gr. de dimetilánilina,

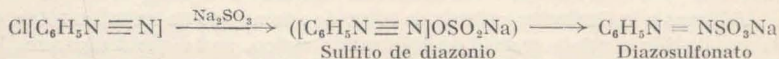
4 gr. de hidróxido sódico, en 45 c. c. de agua.

Mézclase el ácido diazobencenosulfónico obtenido según las indicaciones de la página 147, con 20 gr. de hielo machacado y la mitad del álcali. Añádase luego agitando la disolución de dimetilánilina en 3 gr. de ácido acético glacial. Al final de la reacción (unos minutos) júntese con el resto de la lejía alcalina y 30 c. c. de disolución saturada de sal común, para completar la precipitación del colorante. Escúrrase a la trompa y recristalice en poca agua. Rendimiento: 14 gr.

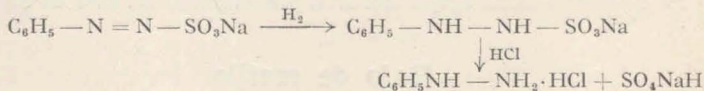
Generalidades

Fenilhidracina. La síntesis de la fenilhidracina, según E. Fischer, consiste en la reducción del diazosulfonato obtenido por reacción entre el cloruro de diazonio y el sulfito sódico.

Como cuerpo intermediario se produce el sulfito de sodio y diazonio, que pasa a diazosulfonato, primero, en forma sin, lábil y rojoanaranjada, transformándose luego en la anti, estable y amarilla:



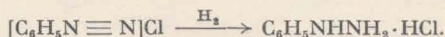
La reducción a fenilhidracinsulfonato del doble enlace $\text{N} = \text{N}$ del diazosulfonato



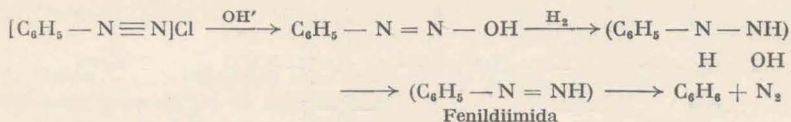
se debe al anhídrido sulfuroso producido por acidificación del sulfito, apareciendo un equivalente de ácido sulfúrico. Lo mismo puede hacerse con polvo de cinc en disolución acética.

Al acidular el fenilhidracinsulfonato se convierte en ácido fenilhidracinsulfónico, fácil de descomponer (como ácido N-sulfónico) en sal de fenilhidracina y sulfato ácido de sodio.

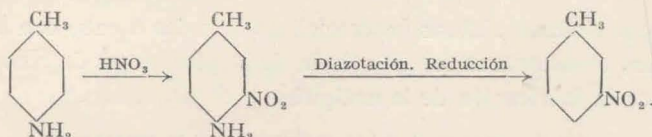
Otro método de obtención de la fenilhidracina, por reducción de la sal de diazonio en medio ácido, se basa igualmente en la reducción de un compuesto con dos nitrógenos unidos por un enlace múltiple :



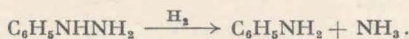
Si la reducción de la sal de diazonio tiene lugar en disolución alcalina, prodúcese por pérdida de agua la hipotética fenildiimida (después de pasar por el diazohidrato), que se descompone en seguida en benceno y nitrógeno :



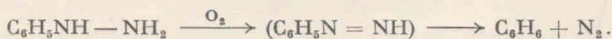
Un ejemplo del empleo de este importante método de sustitución de los grupos aminos aromáticos por el hidrógeno lo tenemos en la obtención del m-nitrotoluo. Por nitración directa del toluol obtiéndose solamente los compuestos nitrados orto o para. El meta se obtiene, a partir de la p-toluidina acetilada (pág. 63), por nitración, diazotación, reducción y eliminación del grupo amino.



La fenilhidracina es, como la misma hidracina, una base monovalente y reduce la disolución Fehling. En presencia de medios energicamente reductores, se descompone en anilina y amoníaco :



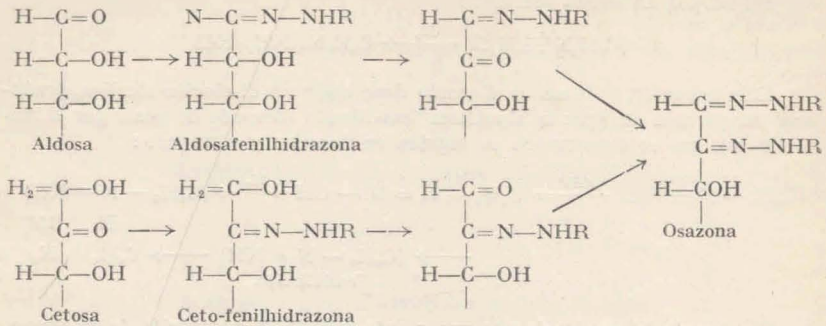
Por oxidación origina benceno (pasando por la fase de fenildiimida) con desprendimiento de nitrógeno :



La fenilhidracina es un reactivo característico de los compuestos carbonílicos, con los que forma fenilhidrazonas (véase pág. 157). Es, sobre todo, importante en la química de los azúcares, porque se combina con los que tienen grupos aldehído o cetona, siendo las osazonas resultantes cuerpos bien cristalizados que sirven para identificar y separar las mezclas de aquéllos.

La formación de la osazona tiene lugar en tres etapas. Primeramente reacciona el grupo carbonilo del azúcar, con producción de hidrazona. Luego, un grupo alcohólico contiguo es oxidado a carbonilo por la acción de la fenilhidracina, que se convierte en anilina y amoníaco. Finalmente, una tercera molécula de

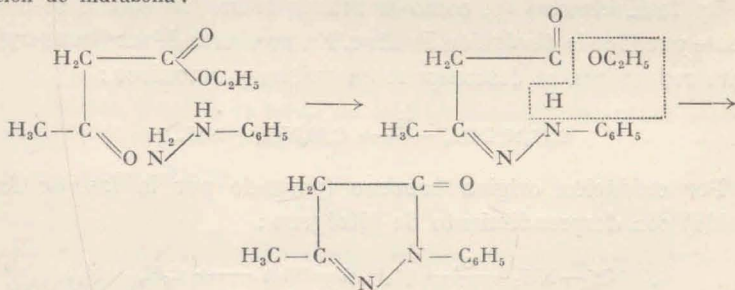
fenilhidracina reacciona con este grupo carbonilo recién formado, originando la osazona :



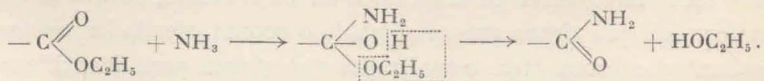
Como se ve, las cetosas y las aldosas, en las cuales los átomos de carbono 3-6 de la cadena se hallan igualmente sustituidos, producen la misma osazona. Por esto, la mezcla de glucosa y levulosa que se obtiene por inversión de la sacarosa origina un solo producto : la glucosazona.

De las muchas síntesis heterocíclicas llevadas a cabo con la fenilhidracina, mencionaremos tan sólo la de la pirazolona de Knorr, empleada en la fabricación de la antipirina y el piramidón.

Primeramente reaccionan el éster acetilacético y la fenilhidracina, con formación de hidrazona :

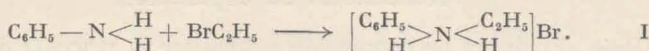


Después lo hacen el grupo amino secundario de la fenilhidrazona con el grupo éster, cerrándose el anillo. El desprendimiento intramolecular de alcohol produce según el esquema de la aminólisis de los ésteres a amidas.

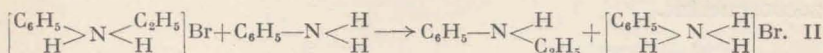


Etilanilina. La obtención de esta base secundaria, a partir del bromuro de etilo y la anilina, tiene lugar conforme al proceso de alcoholación del amoníaco, descubierto por A. W. Hofmann (página 26).

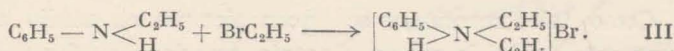
En la primera fase se une una molécula de bromuro de etilo a la anilina, con formación de bromhidrato de etilanilina :



Una parte de esta etilanilina bromhídrica reacciona con la anilina aún libre dando etilanilina y bromhidrato de anilina :

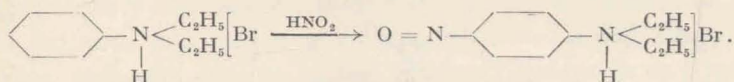


Finalmente, la etilanilina libre reacciona de nuevo con el bromuro de etilo, originando bromhidrato de dietilanilina :

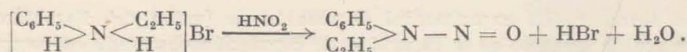


Como producto de la reacción se obtiene, por lo tanto, una mezcla de sales bromhídricas de la anilina, la monoetilanilina y la dietilanilina. Para separar de la mezcla de estas bases la etilanilina se recurre al ácido nitroso, pues no puede hacerse por simple destilación fraccionada, por ser demasiado próximos los puntos de ebullición (pág. 85).

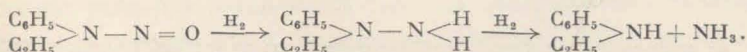
La sal de anilina produce sal de diazonio, que continúa en disolución (página 152); la de dietilanilina origina la sal de la paranitrosodietilanilina, que es también soluble :



La sal de monoetilanilina forma con el ácido nitroso una nitrosamina, con lo cual el nitrógeno de la anilina pierde su basicidad por la entrada del radical $\text{O} = \text{N}$, y no es ya capaz de formar sales. La nitrosamina se separa en forma de aceite neutro, insoluble en agua :



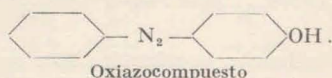
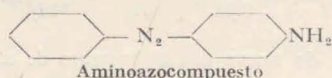
De la nitrosamina se regenera por reducción la amina secundaria, pasando por la hidracina asimétrica :



La reducción moderada de las nitrosaminas es un método importante para la obtención de las hidracinas asimétricas; también en este caso la síntesis del enlace N-N tiene lugar según el principio expuesto en la fenilhidracina (pág. 161).

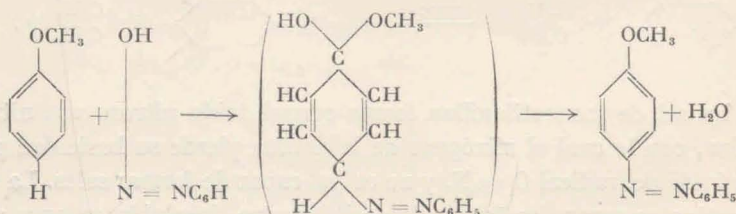
Reacciones de copulación

Bajo el nombre de copulación entiéndese la reacción de las sales de diazonio con las aminas aromáticas primarias, secundarias y terciarias o con los fenoles (o sus éteres), produciendo amino u oxiazocompuestos.



Como tales reacciones se hacen siempre en medio alcalino o ligeramente ácido, la sal de diazonio reacciona en forma de diazohidrato (véase pág. 153). Esto puede servirnos de base para explicarnos el mecanismo de la copulación, que consideramos formalmente como una sustitución de las aminas o de los fenoles por el radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}_2\text{—}$.

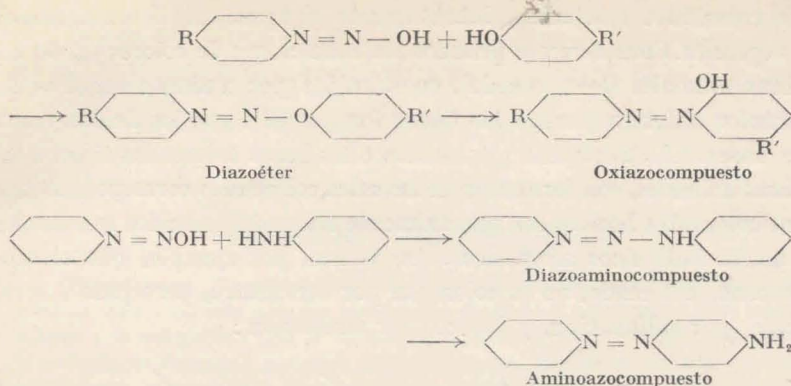
Según el esquema de sustitución de los compuestos aromáticos, el doble enlace, activado por la presencia del grupo NH_2 u OH , se une con los componentes del diazohidrato. Los productos intermedios resultantes, quinoideos e inestables, dan lugar, por desprendimiento de agua, a los benzoideos estables (K. H. Meyer).



Una demostración experimental de esta teoría (unión del diazohidrato al doble enlace) la tenemos en la capacidad de copulación observada en compuestos no saturados (enol del éster acetacético (I) y butadieno (II)):



Los compuestos con grupos fenólicos o amínicos no sustituidos podrían unirse con el cloruro de diazonio según otro esquema: por la acción del diazocompuesto sobre el grupo OH o NH_2 formaría se fenildiazoéter o diazoaminobenceno, que luego por transposición pasaría a compuesto oxiazóico o aminoazóico:



(Aparece ahora claro por que se añade acetato sódico, para reconocer si la diazotación es total: neutralizado el ácido mineral, queda en libertad la amina.)

La denominada transposición del diazoaminobenceno en aminoazobenceno, en disolución ligeramente ácida, parece debida a una primera descomposición en anilina y cloruro de diazonio. Luego se unen ambos componentes a aminoazobenceno, según el esquema de copulación (K. H. Meyer). Es posible que también ocurra algo análogo en la transformación del diazoéter en oxiazocompuesto.

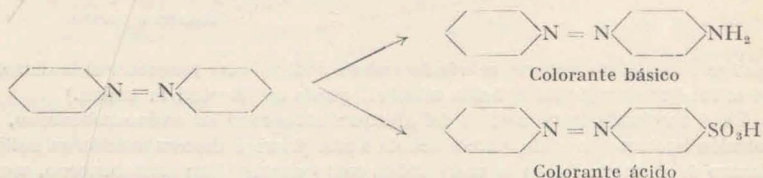
Así, pues, nos explicamos estas reacciones de la manera siguiente: la copulación tiene lugar, en general, según el esquema de la sustitución nuclear de los compuestos aromáticos. Cuando haya, además, posibilidad de una reacción directa en la cadena lateral (copulación diazoamínica y diazoetérea), la magnitud de las velocidades de reacción, así como la situación de los equilibrios de los desdoblamientos citados, indicarán cuál de los dos caminos (sustitución en el núcleo o en la cadena lateral) ha de recorrer la reacción.

Colorantes azoicos

Prodúcense por copulación de aminas diazotadas de diversa constitución (componente activo) con fenoles y aminas variadamente sustituidos (componente pasivo) (P. Griess). En la copulación con fenoles, el radical $\langle \text{hexagon} \rangle \text{N}_2 -$ toma, respecto al hidroxilo, una posición para. En los naftoles hay dos posibilidades: el α -naftol lo hace en posición 4, y el β -naftol en posición α . Entre los distintos colorantes, los derivados de la naftalina son los más interesantes.

Vamos sólo a exponer en este lugar lo más indispensable acerca de los colorantes y del color. Llámense colorantes aquellos compues-

tos coloreados que tiñen, intensamente el agua, las fibras animales o vegetales. Consideremos primero las condiciones de coloración de las fibras animales (lana o seda), constituidas por aminoácidos. Por su carácter anfótero pueden las fibras formar sales con los ácidos y con las bases. Efectivamente : los ácidos o las bases coloreadas tiñen a las fibras animales, con formación de las sales coloreadas correspondientes. Los colorantes básicos son generalmente aminas ; los ácidos son fenoles o ácidos sulfónicos aromáticos. Así vemos, por ejemplo, que el azobenceno, coloreado, no es colorante por ser neutro, pero pasa a serlo ácido, por sulfonación, y básico, por aminación :



Las fibras vegetales, por ejemplo el algodón (celulosa), son sustancias neutras, y para colorearlas debe dárseles propiedades análogas a las de las fibras animales. Por tratamiento con tártaro emético-tanino (derivado fenólico) adquiere el algodón (por fijación del compuesto) carácter ácido, y a este algodón « mordentado » se adhieren entonces los colorantes básicos.

Otra posibilidad de coloración de las fibras vegetales consiste en el empleo de colorantes de fijación directa, que son adsorbidos en las fibras por su carácter coloidal, formándose una disolución sólida. Estos colorantes, llamados también substantivos, se obtienen, por ejemplo, por copulación de la bencidina doblemente diazotada (página 143, colorantes del tipo del rojo Congo) :



La tinción de las fibras animales o vegetales por colorantes con mordiente (derivados de la antraquinona con hidroxilos fenólicos, como la alizarina) se basa en la formación de sales insolubles de aluminio, cromo o hierro (lacas) sobre las fibras tratadas anteriormente con los correspondientes compuestos metálicos.

En el tratamiento con los colorantes de tina (véase pág. 194), la sustancia incolora se une substantivamente a la fibra y allí es

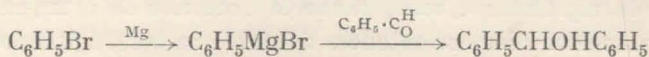
oxidada a colorante. Éste, en sí mismo, no tiene afinidad alguna para aquéllas.

Acerca de los conceptos : cromógeno, cromóforo, auxocromo, hipocromo, batocromo, etc., véanse los manuales de Química orgánica.

Reacción de Grignard

Observaciones. Las disoluciones de Grignard son sumamente sensibles al agua, y en su obtención sólo deberán usarse éter absoluto y sustancias bien secas. El matraz y el refrigerante que se utilicen deberán igualmente secarse bien, evitando la entrada de humedad a través del refrigerante, colocando un tubo de cloruro cálcico en su extremo libre. Los haluros de alcoholo particularmente activas se irán añadiendo en pequeñas porciones, pues en otro caso pudiera hacerse explosiva la reacción.

Bencidrol



20 gr. de bromobenceno,

3,2 gr. de limaduras de magnesio,

10,6 gr. de benzaldehido, recién destilado.

Pónganse el magnesio y unas escamas de iodo en un matraz de medio litro con refrigerante de reflujo (tubo con cloruro cálcico) y embudo de gotas, a través del cual se dejarán caer 15 c. c. de la mezcla de bromobenceno con 50 c. c. de éter bien seco. Iníciase la reacción por inmersión en agua caliente, y déjese caer el resto de la disolución de tal manera que el éter se mantenga en ebullición suave. Si la reacción se hiciera demasiado intensa, se enfriará por corto tiempo con agua helada. Para completarla se calentará en baño de agua hasta que el magnesio se haya disuelto en su mayor parte.

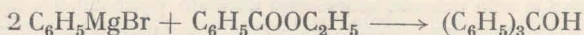
Déjese entonces caer gota a gota, rápidamente, la disolución del benzaldehido en 15 c. c. de éter, enfriando con agua helada. Para terminar la reacción, hiérvase a reflujo durante un cuarto de hora en baño maría. Una vez frío, descompóngase por adición de hielo y disuélvase el compuesto de magnesio, añadiendo disolución concentrada de cloruro amónico. Sepárese la capa etérea y extraígase aún dos veces con éter.

La mezcla etérea se agita enérgica y prolongadamente con disolución de bisulfito, para separar el benzaldehido que no hubiese reac-

cionado ; se elimina el anhídrido sulfuroso con disolución de carbonato sódico y se destila el éter después de secarlo sobre cloruro cálcico. El residuo oleoso se solidifica al enfriarse y se recrystaliza en ligroína. Rendimiento : 10-14 gr. Agujas incoloras, que funden a 78°.

Experiencia. Mézclase 1 c. c. de disolución etérea de bromuro etilmagnésico con unas gotas de agua. ¡Desprendimiento gaseoso! Precipitación de la sal básica de magnesio.

Trifenilcarbinol



57 gr. de bromobenceno,

7,2 gr. de limaduras de magnesio,

20 gr. de éster etilbenzoico, recién destilado.

Prepárese la disolución de Grignard con el bromobenceno y 70 c. c. de éter, como hemos descrito ; enfriese con agua de hielo y déjese caer gota a gota, rápidamente, refrigerando, la disolución del éster, en 20 c. c. de éter absoluto. Hiérvase entonces durante una hora, agitando de vez en cuando ; mézclase la masa, una vez fría, con disolución saturada de cloruro amónico ; destílese el éter, así como el bromobenceno no empleado y las pequeñas cantidades de bifenilo, en corriente de vapor de agua, y fíltrese a la trompa el residuo amarillo, granuloso. El trifenilcarbinol se recrystaliza en alcohol. Punto de fusión : 162°. Rendimiento : 27-28 gr.

Fenildibencilcarbinol



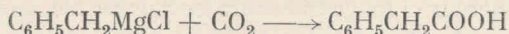
37,5 gr. de cloruro de bencilo,

7,5 gr. de limaduras de magnesio,

100 c. c. de éter absoluto,

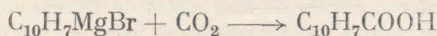
15 gr. de etiléster benzoico, recién destilado, en 15 c. c. de éter absoluto.

Opérese como en el trifenilcarbinol. Déjese caer gota a gota la disolución del éster benzoico sobre la etérea del cloruro bencilmagnésico. Trátase la papilla espesa del compuesto magnésico con disolución saturada de cloruro amónico, sepárese la capa etérea, séquese y destílese el éter. El residuo se solidifica al poco tiempo en forma cristalina. Recrystalícese en alcohol. Punto de fusión : 86-67°. Rendimiento : 60-65 %, del teórico.

Ácido fenilacético

50 gr. de cloruro de bencilo,
 9,6 gr. de limaduras de magnesio,
 200 c. c. de éter absoluto.

Móntese el mismo aparato usado para el ácido monocloroacético (pág. 14). Prepárese la disolución Grignard del cloruro de bencilo en la misma forma que en el trifenilcarbinol. Hágase entrar por el tubo Auschütz y burbujear por la disolución bien enfriada una corriente no demasiado rápida de anhídrido carbónico seco (dos lavadores con ácido sulfúrico). Por el calor de reacción empieza a hervir el éter y cesa al terminar aquella. Descompóngase con agua helada, añádase ácido clorhídrico diluido hasta reacción ácida al Congo, sepárese la capa etérea después de agitar algunas veces y extráigase de ella el ácido fenilacético con lejía alcalina diluida. La disolución alcalina se acidula con ácido sulfúrico diluido, con lo cual se precipita el ácido fenilacético. Recrystalícese en agua. Punto de fusión: 75°. Rendimiento: 60 %, del teórico.

Ácido α -naftoico

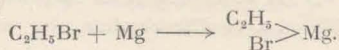
34,5 gr. de α -bromonaftalina,
 4 gr. de limaduras de magnesio,
 60 c. c. de éter absoluto.

Aparato: Véase la figura 26, página 36. Hiérvase la mezcla de las sustancias indicadas con unas gotas de ioduro de metilo o bromuro de etilo (eventualmente unas escamas de iodo), en baño de agua, hasta que el magnesio se disuelva.

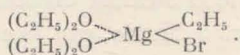
A la disolución etérea fría de bromuro de naftilmagnesio se hace llegar una corriente, no demasiado viva, de anhídrido carbónico, seco (2 lavadores con ácido sulfúrico), hasta que no absorba más. Viértase la mezcla en ácido sulfúrico diluido y frío, agítese el líquido enérgicamente en embudo de decantación y extráigase la capa etérea con lejía diluida. Acidúlese con ácido sulfúrico diluido el extracto alcalino, con lo cual se precipita el ácido naftoico. Recrystalícese en alcohol al 25 %. Punto de fusión: 159°-160°. Rendimiento: 85-90 %, del teórico.

Generalidades

Haciendo actuar el magnesio sobre los haluros alcohólicos o arílicos, únense las dos valencias del metal con el halógeno y con el radical hidrocarbonado, formando haluros alcohil- o arilmagnésicos :



Esta reacción, descubierta por Grignard, se acostumbra hacer, casi exclusivamente, en el seno de éter absoluto. La acción del éter es específica y se cree debida a lo siguiente : el haluro alcohílico forma con el éter, de manera muy probable, un compuesto de adición en el cual se encuentra muy aumentada la capacidad de reacción del halógeno (importa, sobre todo, en los haluros arílicos de reacción perezosa). Entonces el magnesio atrae hacia sí al halógeno, produciéndose un haluro alcohilmagnésico que retiene dos moléculas de éter, unidas coordinativamente al metal.

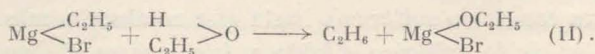
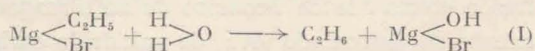


Este complejo reacciona luego en las transformaciones de los compuestos de Grignard.

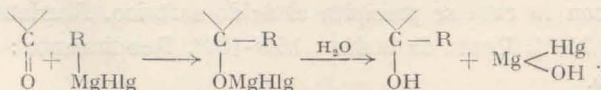
Como sea que los ioduros alcohólicos reaccionan con más facilidad que los bromuros y los cloruros, especialmente en la serie aromática, puede acelerarse una reacción de Grignard por adición de unas gotas de ioduro de metilo (o bromuro de etilo). De la misma manera actúa la adición de iodo, por activación del magnesio.

El gran empleo que puede hacerse de estas reacciones, así como la fácil obtención de los compuestos de Grignard, ha descartado el uso de los cincalcoholos, difíciles de obtener y manejar.

Entre las reacciones de los compuestos órganomagnésicos citaremos como más importantes la que tiene lugar con el agua, produciendo hidrocarburos y oxihaluros de magnesio (I), y la que se verifica con los alcoholes, formándose hidrocarburos y alcoxihaluros magnésicos (II) :



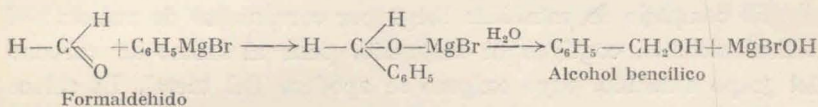
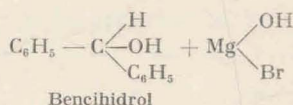
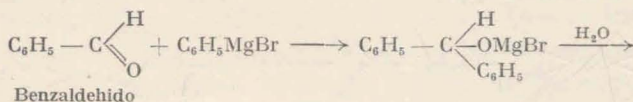
Reaccionan también con las combinaciones carbonílicas, cuyo doble enlace $> \text{C} = \text{O}$ se abre :



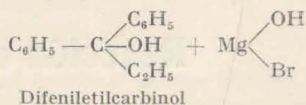
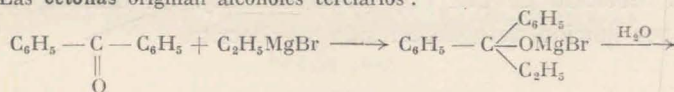
El grupo alcoholo del complejo de Grignard queda unido al carbón carbonílico, mientras que al oxígeno va el resto halógeno-magnesio, como corresponde a la afinidad de aquél para los metales. El compuesto formado, en que el magnesio ya no está unido directamente al carbono, se descompone fácilmente por hidrólisis, dando un compuesto hidroxilado y oxihaluro magnésico.

Como ejemplos sirvan las reacciones de los compuestos órganomagnésicos con los aldehidos, las cetonas, los ésteres y con el anhídrido carbónico.

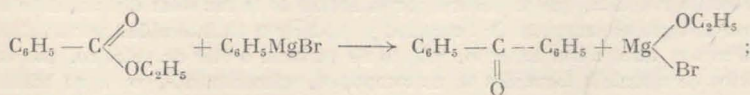
Los **aldehidos** producen alcoholes secundarios. El formaldehido da lugar a alcoholes primarios :



Las **cetonas** originan alcoholes terciarios :

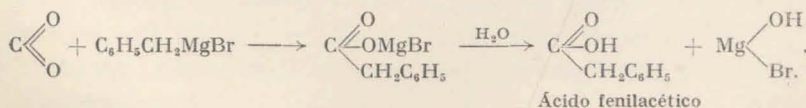


Los **ésteres** dan lugar a alcoholes terciarios, entrando en reacción dos moléculas del compuesto de Grignard. En la primera fase, el grupo alcóxido del éster reacciona según el esquema antes descrito para el alcohol :



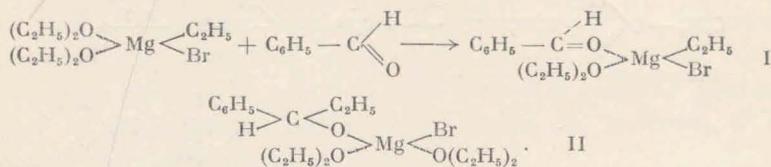
la cetona resultante lo hace en una segunda fase, tal como se describe en el caso anterior.

El **anhídrido carbónico** origina ácidos orgánicos.



Las sales básicas de magnesio, formadas al descomponerse los productos de la reacción, se disuelven, bien por adición de ácido, bien por la de una solución concentrada de cloruro amónico (formación de complejos). La aparición del difenilo, observada al reaccionar los haluros fenilmagnésicos, se debe, probablemente, a la reacción del haluro arílico con el metal, según el esquema de las síntesis de Wurtz-Fittig (pág. 46).

Del mecanismo de la reacción de los compuestos de Grignard se ha llegado hoy al siguiente concepto: al actuar, por ejemplo, el benzaldehído sobre el complejo etéreo del bromuro de etilmagnesio (página 170), se desaloja primeramente una molécula de éter, entrando a sustituirle el aldehído (I).

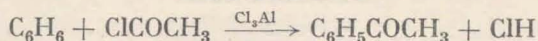


El complejo se estabiliza luego por corrimiento de enlaces: el radical alcohilo, contiguo al magnesio, pasa al átomo de carbono del grupo aldehído, cuyo oxígeno se apodera del metal. El enlace coordinativo que queda libre en el magnesio es ocupado en seguida por otra molécula de éter (II) (Meisenheimer). La descomposición ulterior por adición de agua ha sido ya descrita.

Reacción de Friedel-Crafts

Observaciones acerca de la reacción de Friedel-Crafts. Todos los materiales deben estar secos. El cloruro de aluminio se pulveriza en pequeñas cantidades en un mortero de porcelana caliente y se pasa en seguida a un bocal de tapón esmerilado. Para pesarlo se introducirá en un tubo de ensayo provisto de tapón de corcho. La reacción, que se acelera por la acción de la luz solar directa, debe efectuarse siempre en ausencia de humedad y moderarse su intensidad por adición de disolventes, tales como benceno, sulfuro de carbono o éter de petróleo. Los compuestos de aluminio formados se descomponen, primeramente, con agua helada, y las sales básicas de aluminio separadas se disuelven por adición de ácido.

Acetofenona



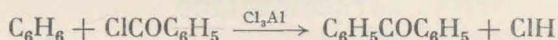
20 gr. de benceno,

18 gr. de cloruro de acetilo,

25 gr. de cloruro de aluminio.

Introdúzcanse el cloruro de aluminio y el benceno en un matraz provisto de refrigerante de reflujo y embudo de gotas, póngase en agua de hielo y déjese gotear el cloruro de acetilo, agitando siempre. Déjese durante una hora a la temperatura ordinaria, y viértase luego el contenido del matraz en 120 c. c. de ácido clorhídrico diluido que contenga pedacitos de hielo. Pásese todo a un embudo de separación, añádase algo de benceno y agítase. La capa de benceno separada se lava sucesivamente con sosa diluida y con agua, y se seca con cloruro cálcico. Evapórese el benceno y destílese luego la acetofenona, recogiendo la porción que pasa a 195°-202°. Punto de ebullición: 202°; punto de fusión: 20,5°. Rendimiento: 8-10 gr.

Benzofenona



55 c. c. de benceno,

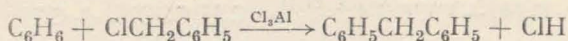
15 gr. de cloruro de benzoilo,

15 gr. de cloruro de aluminio.

Pónganse el cloruro de aluminio y el benceno en un matraz bien seco, provisto de refrigerante de reflujo y embudo de gotas y déjese gotear lentamente el cloruro de benzoilo, agitando al mismo tiempo. Caliéntese entonces en baño maría hasta que haya cesado casi por completo el desprendimiento de ácido clorhídrico. Al contenido del matraz, bien enfriado, se le añaden, agitando y por porciones, 150 c. c. de agua y unos pedacitos de hielo; se acidula con ácido clorhídrico concentrado y se destila el benceno en corriente de vapor de agua (20 minutos). Una vez frío, se disuelve el residuo en éter, se agita sucesivamente la disolución etérea con sosa cáustica diluida y con agua, y se seca con cloruro cálcico. Evaporado el éter, destílese el residuo en un matraz de destilación fraccionada, de tubo lateral bajo. Rendimiento: 14 gr.

La benzofenona forma cristales incoloros, que funden a 48°. Punto de ebullición: 297°.

Difenilmetano



25 gr. de cloruro bencilico,

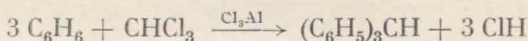
125 gr. de benceno,

40 gr. de cloruro de aluminio.

Aparato: Matraz redondo con tubo de Anschütz y refrigerante de reflujo. Añádase a la mezcla de cloruro de bencilo y benceno el cloruro de aluminio a la temperatura ordinaria y en pequeñas porciones, de manera que la operación dure una hora, y déjese luego durante otra hora, agitando con frecuencia. Descompóngase la mezcla reaccionante con ácido clorhídrico diluido, sepárese la capa de benceno, lávese con disolución de carbonato sódico, con agua y séquese sobre cloruro cálcico. Después de evaporar el benceno, destílese el difenilmetano, empleando un refrigerante corto. Rendimiento: 25-27 gr.

Agujas incoloras, de olor agradable a naranjas, que funden a 26°-27°. Punto de ebullición: 261°-262°.

Trifenilmetano



100 gr. de benceno,

20 gr. de cloroformo,

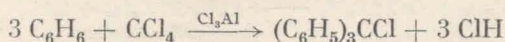
15 gr. de cloruro de aluminio.

El mismo aparato que para el difenilmetano. Añádase el cloruro de aluminio pulverizado, en pequeñas porciones, a la mezcla de benceno y cloroformo, y hiérvase aún durante media hora en baño de arena. Déjese enfriar y viértase entonces con cuidado el líquido resultante en su volumen de agua helada, acidulando con ácido clorhídrico concentrado. Se separa la capa de benceno, que se secará sobre carbonato potásico; evapórese el benceno al baño maria y destílese el residuo hasta que el termómetro marque los 200°. Continúese entonces la destilación en el vacío, interponiendo un refrigerante con un pequeño frasco aspirador. Al principio destila difenilmetano líquido, interrumpiéndose de pronto la destilación. Cámbiese el colector y continúese destilando hasta que el líquido rojoanaranjado ya no se solidifique al enfriar.

El producto impuro debe recrystalizarse dos veces en benceno. El benceno retenido por los cristales se expulsa calentándolos en baño maría. Recrystalizando el residuo en alcohol se obtiene el hidrocarburo puro en forma de laminillas incoloras. Rendimiento : 10-15 gr.

El trifenilmetano hierve a 359°-360°. Punto de fusión : 93°.

Trifenilclorometano



40 gr. de benceno,

16 gr. de tetracloruro de carbono,

12 gr. de cloruro de aluminio.

El mismo aparato que para el difenilmetano. Añádase, en la forma ya indicada, el cloruro de aluminio a la mezcla de benceno y tetracloruro de carbono. Si la reacción fuese demasiado intensa, se enfriará con agua. Al final caliéntese aún la mezcla durante tres cuartos de hora en baño maría. Una vez enfriado, viértase, lentamente y agitando bien, sobre una mezcla de 50 gr. de hielo molido y 50 c. c. de ácido clorhídrico concentrado. Decántese la capa bencénica ; extraígase, si es preciso, con más benceno, destílese éste todo lo posible y mézclese con un volumen igual de éter. Abandónese algunas horas en hielo, fíltrese al vacío la masa cristalina que se separa y lávese con éter. Rendimiento : 20 gr., aproximadamente.

Del producto impuro se obtiene el trifenilclorometano puro, por recrystalización en ligroína hirviendo. Punto de fusión : 108°-112°.

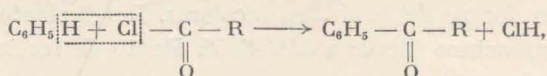
Como producto intermediario de esta síntesis fórmase el compuesto de adición rojo del bicloroderivado de la benzofenona y el cloruro de aluminio. El producto final es el compuesto de adición del trifenilclorometano con el cloruro de aluminio. El halógeno de aquél, por estar unido a un átomo de carbono, cuya valencia está solicitada por tres radicales fenilos de fuerte consumo de valencia, tiene la movilidad de un cloruro de ácido alifático. Véase en los manuales los radicales orgánicos libres (trifenil-metilo).

Experiencia. Agítese algo de trifenilclorometano pulverizado con agua. Producese trifenilcarbinol. Demuéstrese con nitrato de plata la presencia en la solución acuosa de ácido clorhídrico.

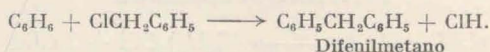
Generalidades

Una reacción característica de los hidrocarburos aromáticos es la que producen con los compuestos halogenados reaccionables (haluros de alcoholo, cloruro de ácidos) en presencia de cloruro de alumi-

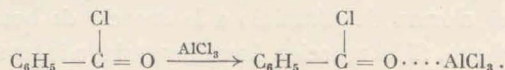
nio, entrando los radicales alcoholos o acilos en el núcleo aromático y desprendiéndose ácido clorhídrico. Así se obtienen cetonas de los cloruros de ácido



e hidrocarburos de los haluros de alcoholo

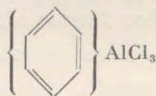


El mecanismo de la síntesis de las cetonas nos es conocido. Estudiemos primeramente la acción del cloruro de aluminio sobre las dos sustancias reaccionantes, hidrocarburo aromático y cloruro de ácido. Con el último, y mediante una valencia secundaria desarrollada en el grupo carbonilo, se combina aquél formando una combinación molecular.



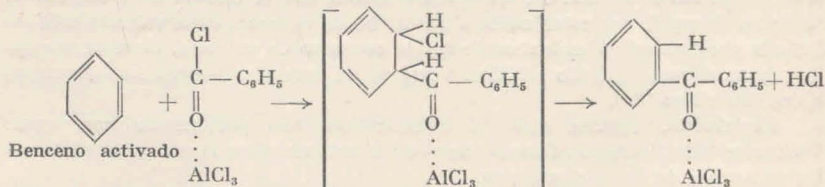
El enlace entre el carbono y el halógeno queda debilitado en el complejo y por lo tanto el halógeno es más capaz de reacción.

El cloruro de aluminio forma también con los hidrocarburos aromáticos combinaciones moleculares poco estables, en las que el sistema aromático, relativamente saturado, está activado, como lo indica la entrada más fácil de sustituyentes :



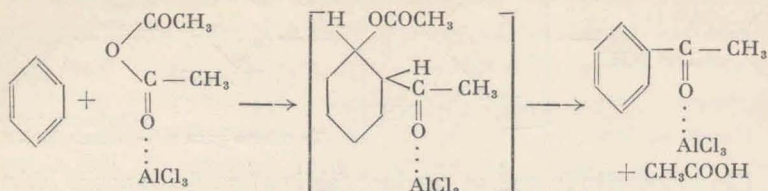
Una vez producida la sustitución, el cloruro de aluminio queda de nuevo en libertad y puede continuar reaccionando en el mismo sentido (catálisis).

La síntesis de las cetonas como fenómeno de sustitución por un radical ácido en un hidrocarburo aromático activado, tiene lugar en dos fases (adición-separación) según el esquema general :



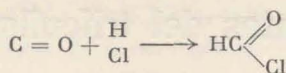
El producto primero es inestable y no puede aislarse por los motivos ya expuestos (pág. 45). Aplicando la reacción de Friedel-Crafts a algunos derivados del etileno, pueden aislarse los primeros productos halogenados de adición que, al calentarlos, dan lugar a cetonas con desprendimiento de ácido clorhídrico (Wieland). El producto final, en la síntesis de las cetonas, es un compuesto molecular de cetona y cloruro de aluminio, que se descompone por la adición de agua o de ácido,

al concluir la reacción, dejando en libertad a la cetona. En vez de los cloruros de ácido pueden usarse también los anhídridos.

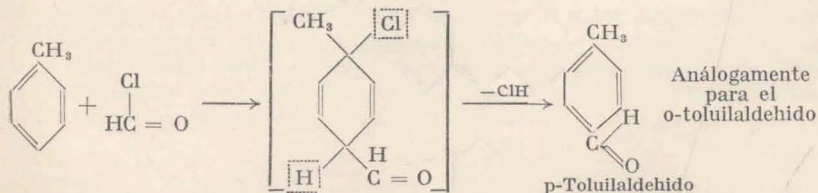


Acción del cloruro de aluminio. Es evidente que en la síntesis de las cetonas debe usarse, a lo menos, una molécula de cloruro de aluminio, para que pueda formarse el compuesto molecular, mediador de la reacción. El exceso obra puramente de manera catalítica. En la condensación de los hidrocarburos aromáticos con los haluros de alcohol, la acción del cloruro es solamente catalítica. También en este caso debe considerarse la sustitución como una reacción en dos tiempos.

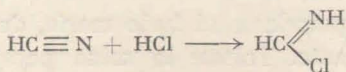
Mencionemos aún algunas síntesis de mecanismo análogo. En la de los aldehidos, según Gattermann-Koch, se dejan actuar, sobre los hidrocarburos aromáticos, óxido de carbono y ácido clorhídrico en presencia de cloruro de aluminio y cloruro cuproso. El óxido de carbono y el ácido clorhídrico reaccionan entre sí, primeramente, formando un hipotético cloruro de ácido fórmico :

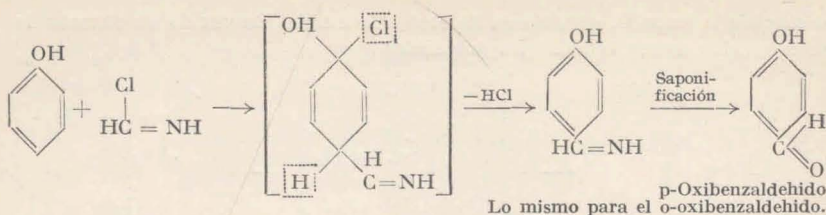


que reacciona luego con el hidrocarburo



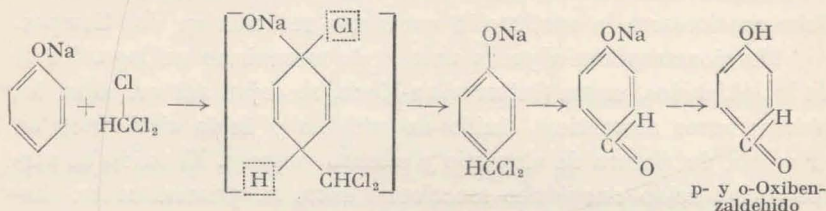
Otra síntesis de los aldehidos, de Gattermann, da lugar a la formación del grupo aldehido por la acción del ácido cianhídrico anhidro y el ácido clorhídrico sobre los fenoles y éteres fenólicos, especialmente. Los ácidos cianhídrico y clorhídrico se unen al hipotético cloruro de formimida, que reacciona como hemos indicado anteriormente :





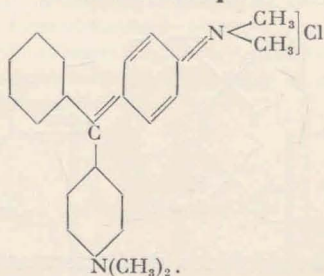
El iminoderivado que se produce (aldima) se descompone hidrolíticamente en el oxialdehído. Si en vez del ácido cianhídrico se usan los nitrilos, obtiéndose cetonas (Hoesch).

Mencionemos también, someramente, la síntesis de los oxialdehídos, según Reimer-Tiemann, a partir de fenoles, cloroformo y sosa cáustica, análoga a las anteriores. El siguiente esquema aclara el probable proceso de la reacción :



Colorantes del trifenilmetano

Verde malaquita



25 gr. de dimetilaminina,

10 gr. de benzaldehído,

20 gr. de cloruro de cinc pulverizado, recién fundido.

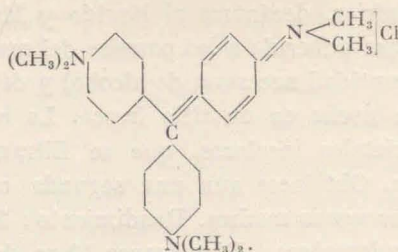
Obtención de la leucobase. Caliéntese la mezcla de los reactivos en una cápsula de porcelana, al baño maría, durante cuatro horas, agitando continuamente. Trátese la masa pegajosa resultante con

100 c. c. de agua caliente, viértase en un matraz de litro y destílese la dimetilánilina que no haya reaccionado, en corriente de vapor de agua. Déjese enfriar, decántese el líquido y lávese varias veces con agua la leucobase adherida a las paredes del matraz. Disuélvase, en caliente, en la cantidad necesaria de alcohol y déjese la disolución filtrada durante la noche en un sitio fresco. La base se separa en montoncitos de cristales incoloros, que se filtran, se lavan con alcohol y se secan. Obtiénese aún una segunda cristalización por concentración de las aguas madres. Rendimiento : 21-23 gr.

Oxidación de la leucobase. Disuélvase 10 gr. de la leucobase en una mezcla de 900 c. c. de agua, 14 c. c. de ácido clorhídrico concentrado y 4 c. c. de ácido acético glacial. En la disolución resultante, mantenida a 0°, introdúzcase, agitando durante cinco minutos, una pasta de 7,5 gr. de peróxido de plomo y 45 c. c. de agua. Al cabo de otros cinco minutos, añádase una disolución de 10 gr. de sulfato sódico cristalizado en 50 c. c. de agua, y fíltrese después de cierto tiempo, para separar el sulfato de plomo precipitado. Se agrega al filtrado una disolución concentrada de 10 gr. de cloruro de cinc, y luego cantidad suficiente de otra saturada de sal común para que una muestra del líquido quede incolora por filtración. Fíltrese al vacío la sustancia colorante y lávese con disolución de sal común. Para purificarla, se disuelve la sal doble de verde de malaquita y cloruro de cinc en la menor cantidad posible de agua caliente y se salifica con disolución saturada de sal común. Rendimiento : unos 9 gr.

Experiencias. Mézclese con lejía alcalina una disolución concentrada de verde de malaquita en agua. La ψ -base, insoluble, se separa en copos. Adicionando ácido clorhídrico se disuelve de nuevo, regenerando el colorante (pág. 184).

A una disolución diluída de verde de malaquita se le añade, gota a gota, ácido clorhídrico diluído hasta coloración amarilla. Añadiendo gota a gota disolución diluída de sosa o potasa cáustica, reaparece el color.

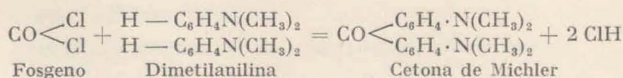
Cristal-violeta

25 gr. de dimetilanimilina,
 10 gr. de cetona de Michler (1),
 10 gr. de oxicloriguro de fósforo.

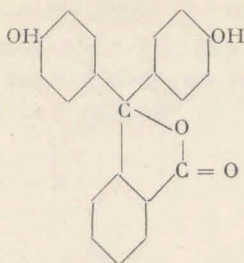
Caliéntese enérgicamente hirviendo la mezcla de los reactivos en un matracito en baño maría durante cinco horas. Viértase la disolución en un matraz de litro conteniendo algo de agua, alcalinícese con sosa cáustica y destílese la dimetilanimilina sobrante en corriente de vapor de agua. Déjese enfriar, decántese el líquido de la base solidificada en el matraz, lávese con agua y hiérvase con 400 c. c. de una mezcla de un litro de agua y 4 c. c. de ácido clorhídrico concentrado. Sepárense por filtración la disolución caliente y el residuo; hiérvase éste varias veces con 100 c. c. del ácido clorhídrico diluido, hasta que se haya disuelto casi completamente. Los líquidos de las filtraciones, reunidos, se dejan enfriar y se tratan con sal común finamente pulverizada, agitando bien, hasta que ya no precipiten más. Filtrese al vacío la substancia colorante, recristalícese el producto en poca agua, filtrese, después de haber dejado enfriar, y séquense los cristales. Rendimiento: unos 15 gr.

Experiencia. Variaciones en la coloración del cristal-violeta por adición de ácidos y bases (véase verde de malaquita). Al añadir ácido, la decoloración tiene lugar hacia el amarillo, pasando por el verde.

(1) La cetona de Michler es un derivado *para* de la benzofenona, obtenido por la acción del fosgeno sobre la dimetilanimilina:



N. del T.

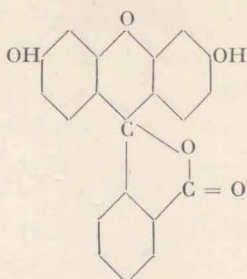
Fenolftaleína

10 gr. de anhídrido ftálico,
 20 gr. de fenol,
 4 c. c. de ácido sulfúrico concentrado.

Caliéntese la mezcla de estas sustancias en baño de aceite a 115-120°, durante ocho a nueve horas (termómetro en la mezcla). Los 120° no deben sobrepasarse, ni aun momentáneamente. Viértase la mezcla, aún caliente, en 100 c. c. de agua hirviendo y hágase pasar una corriente de vapor de agua hasta desaparición del olor a fenol. Filtrese a la trompa, lávese con agua, disuélvase en sosa cáustica diluida, caliente, y filtrese una vez frío, para separar el anhídrido insoluble, de la fenolftaleína. En el líquido filtrado, rojooscuro, se precipitará la fenolftaleína con ácido acético, se añadirán unas gotas de ácido clorhídrico, se abandonará durante la noche y se filtrará a la trompa al día siguiente el polvo arenoso blancoamarillento resultante.

Para purificarlo, disuélvase el producto impuro en seis partes de alcohol absoluto y hiérvase a reflujo, con media parte de carbón animal, durante una hora. Filtrese en caliente, lávese con algo de alcohol hirviendo y concéntrese el filtrado a dos terceras partes de su volumen. La disolución enfriada se mezcla, agitando bien, con ocho veces su volumen de agua fría, y al cabo de unos segundos se filtra por un paño para separar las gotas oleosas. Caliéntese el líquido filtrado en baño de vapor para evaporar el alcohol, y filtrense a la media hora los cristales depositados. Eliminando completamente el alcohol del líquido filtrado, obtiéndose una segunda cristalización, generalmente resinosa e impura. Cristales incoloros, que funden a 250°-253°. Rendimiento : 5 gr. de producto puro.

Fluoresceína



10 gr. de anhídrido ftálico,

15 gr. de resorcina,

7 gr. de cloruro de cinc anhidro (preparado fundiendo el producto comercial).

Caliéntense el anhídrido ftálico y la resorcina a 180°, en una pequeña lata de conservas provista de un asa de alambre, introducida en un baño de aceite. A la masa fundida se le añade el cloruro de zinc pulverizado en el transcurso de diez minutos, agitando continuamente. Elévese entonces la temperatura hasta 210° y caliéntese durante unas dos horas, hasta que la substancia líquida se solidifique. Déjese enfriar, sepárese la substancia de la lata por medio de una espátula, pulverícese bien y hiérvase por espacio de diez minutos con una mezcla de 160 c. c. de agua y 10 c. c. de ácido clorhídrico concentrado. Filtrese, lávese la fluoresceína con agua y séquese en baño de agua. Rendimiento : 20 gr.

Eosina

7,5 gr. de fluoresceína,

6,5 c. c. de bromo,

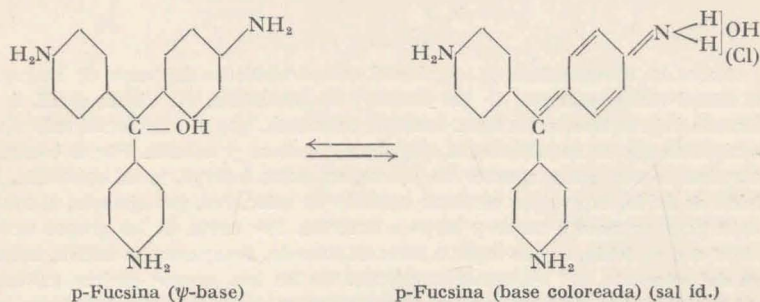
40 c. c. de alcohol.

Suspéndase en alcohol la fluoresceína finamente pulverizada y mediante una bureta déjese caer el bromo gota a gota y agitando, durante unos quince minutos. Después de dos horas de reposo, filtrese, lávese con alcohol y séquese. Rendimiento : 15 gr.

Generalidades

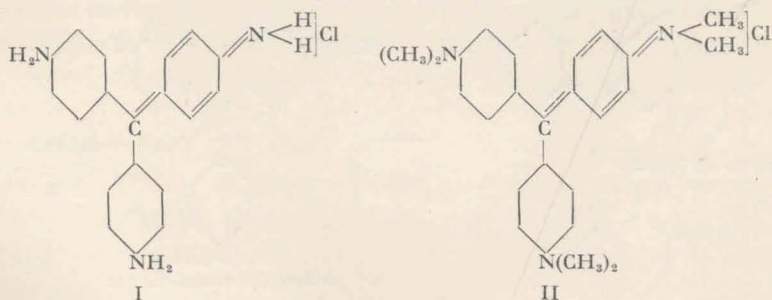
Los colorantes del trifenilmetano se derivan del trifenilcarbinol, por entrada de grupos aminos o hidroxilos. Los derivados amínicos

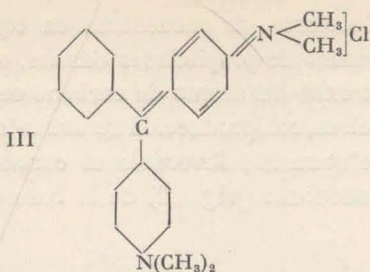
del trifenilcarbinol, incoloros, se encuentran en equilibrio isomérico con compuestos coloreados de propiedades básicas, originados por migración del grupo hidroxilo del átomo de carbono central a la posición para, de uno de los núcleos, con producción de una estructura quinoidea. El equilibrio es absolutamente favorable al carbinol, que podemos considerar como la pseudobase (pág. 48) de la base coloreada.



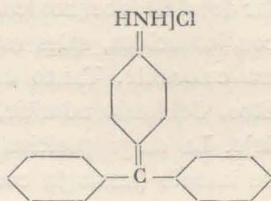
Las bases coloreadas, cuyo color se debe al principio ya explicado de la unión intramolecular de núcleos benzoides y quinoideos (pág. 122), son lábiles y forman, con los ácidos, sales estables y coloreadas que representan el verdadero colorante. Tanto las bases como las sales coloreadas son electrólitos, debiendo admitir, por tanto, en ellas un catión coloreado complejo. La carga positiva se localiza en el nitrógeno en forma de sal de imonio (analogía con las de amonio). También hay quien admite un catión carbonio, con un carbono de número de coordinación 3, siendo diversos los pareceres sobre esta cuestión.

El color de los colorantes del trifenilmetano varía por alcoholación de los grupos amino. Así, por ejemplo, la fucsina es roja (I), el cristal-violeta (II) es violeta, y el verde de malaquita (III) (derivado del diaminotrifenilmetano) es verde :



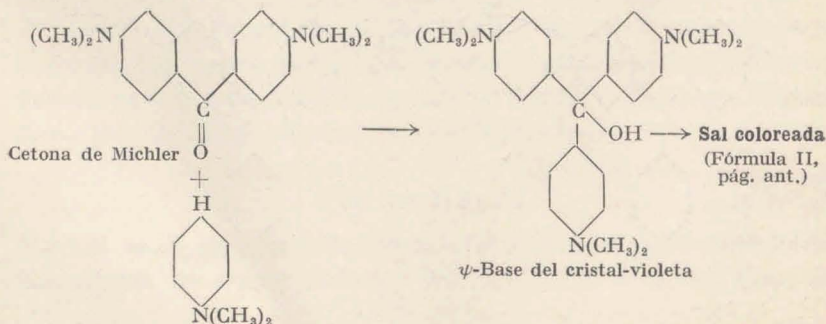


Ahora se comprenderá en seguida el comportamiento del verde de malaquita y el cristal-violeta enfrente de los álcalis y de los ácidos. Al añadir álcali, la sal coloreada deja en libertad la base, también coloreada, que se transforma más o menos rápidamente en su isómera, la pseudobase, incolora y estable. Por el contrario, neutralizando con ácido aparece de nuevo, en curso inverso, la sal coloreada. Por adición de ácido, estas sales cambian también de color. Así, por ejemplo, el cristal-violeta pasa primero a verde y luego a amarillo. Por unión de los grupos aminos básicos con el ácido, dando lugar a sales de amonio, desaparece la acción, reforzadora del colorante, del nitrógeno trivalente. De los tres grupos aminos existentes en el cristal-violeta descártase primeramente uno, y queda la coloración de un colorante del diaminotrifenilmetano (verde de malaquita). Por inactivación de otro grupo pásase a las sales de fucsonimonio, amarillas:

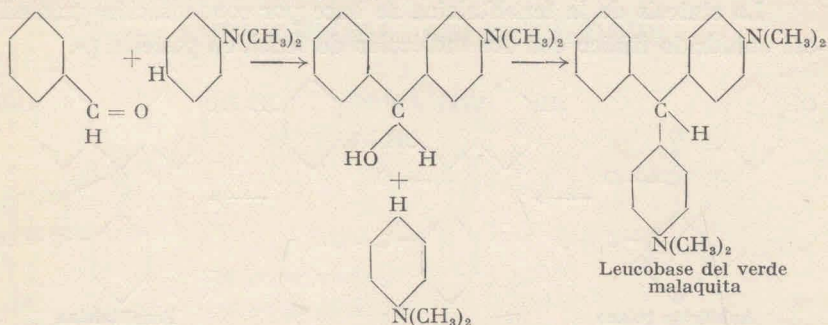


Por reducción de las sales coloreadas se obtienen los derivados incoloros del trifenilmetano, llamados leucobases (leuco = blanco, incoloro).

Hablaremos tan sólo de las síntesis de los colorantes del trifenilmetano más importantes, cuyo principio general es la obtención de los trifenilcarbinolos sustituidos. Por condensación de una benzofenona doblemente sustituida (cetona de Michler) con la dimetilaminilina, se origina la pseudobase del cristal-violeta:

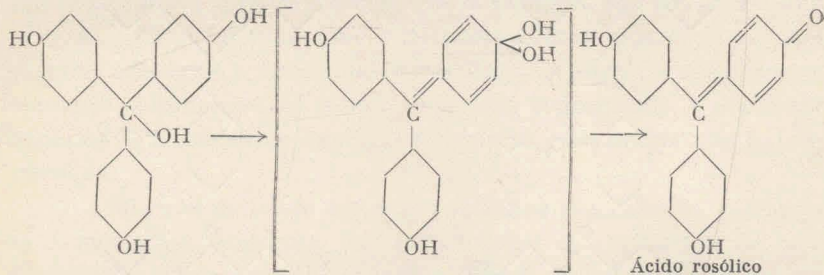


La síntesis del verde de malaquita tiene lugar por la condensación del aldehído benzoico con dos moléculas de dimetilaniлина. En una reacción de dos fases, se produce primero un derivado del difenilcarbinol, que pasa luego a un trifenilmetano doblemente dimetilaminado (leucobase del verde malaquita) :

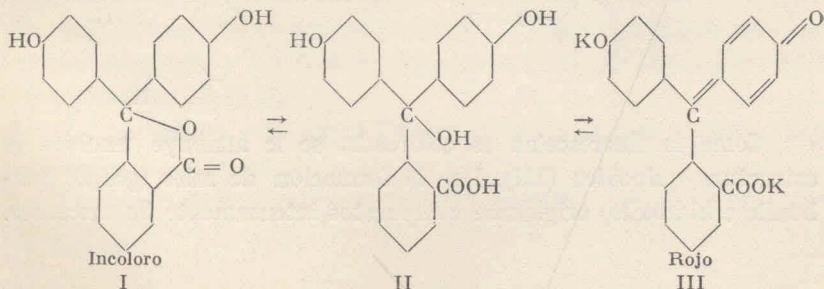


Este compuesto pasa por oxidación a carbinol (ψ -base) y, al añadir ácido, a sal coloreada.

Análogamente ocurre con los colorantes del oxitrifenilmetano. Así, a partir del trioxitrifenilcarbinol incoloro, y por transposición y pérdida de agua, prodúcese (pasando por un compuesto intermediario no aislable) el ácido rosólico, coloreado y de estructura quinoidea, que forma con las bases, sales fuertemente coloreadas.

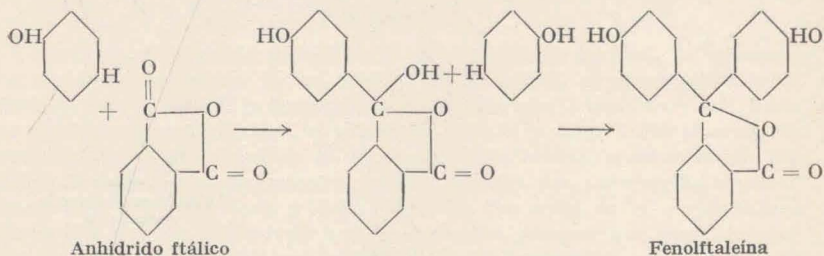


A este grupo pertenecen la fenolftaleína y las ftaleínas, de importancia en la industria de los colorantes. La primera procede de un ácido del dioxitrifenilcarbinol (II). Por anhidración del grupo carboxilo con el hidroxilo del carbinol, en posición γ respecto al primero, se origina un anillo lactónico (I) :

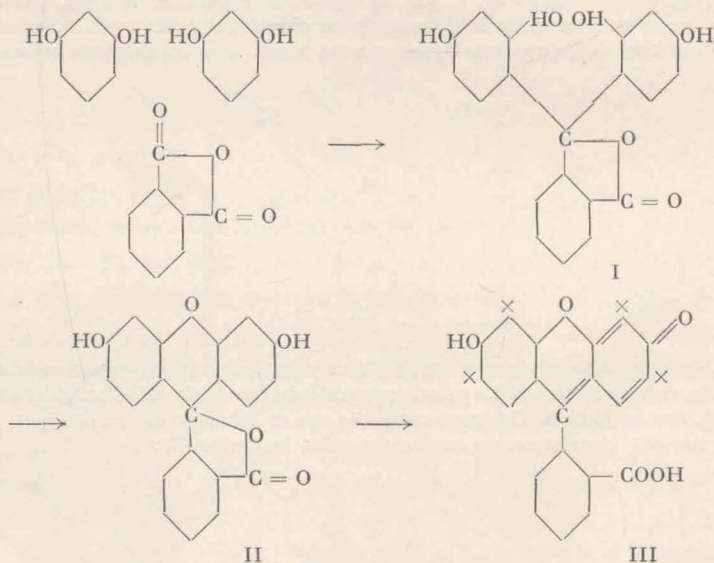


Asígnase esta composición a la fenoltaleína libre. Por adición de álcali, descomponese el anillo lactónico y neutralizase, por formación de sal, el grupo carboxilo producido. Por anhidración de este oxiácido en otra dirección se origina un compuesto quinoideo, cuyo hidroxilo fenólico reacciona con el álcali, con formación de sal y aparición de una coloración roja intensa (III). Si se añade ácido, tiene lugar la misma reacción en sentido inverso, produciéndose de nuevo la lactona.

La síntesis de la fenoltaleína se hace por condensación gradual del anhídrido ftálico con dos moléculas de fenol, en posición p-.



Si en vez del fenol se usa la resorcina (m-dioxi-fenol) obtiéndose primero un tetraoxi-derivado (I) que con desprendimiento de agua da lugar a la fluoresceína (II), originándose un heterociclo con oxígeno:



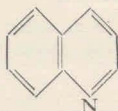
Como la fluoresceína es coloreada, se le atribuye también la estructura quinoidea (III). Por la formación de sales (grupos carboxilo e hidroxilo) originanse compuestos intensamente fluorescentes.

Bromurando la fluoresceína se obtiene la tetrabromofluoresceína o eosina (entrada de los átomos de bromo en los \times) (1).

Acerca de la teoría de los colorantes, véase la página 166.

Compuestos heterocíclicos

Quinoleína



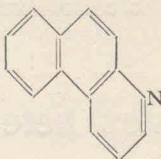
25 gr. de anilina,
80 gr. de glicerina,
16 gr. de nitrobenzeno,
36 c. c. de ácido sulfúrico concentrado.

Calíentese la mezcla de los reactivos en un matraz de litro (con refrigerante de reflujo) sobre tela metálica, agitando continuamente, hasta que empiece la reacción (burbujeo en el líquido). Retírese entonces la llama con rapidez y déjese que la reacción, con frecuencia muy viva, se debilite. Hiérvase aún suavemente durante dos horas y media, dilúyase con agua y arrástrese en corriente de vapor el nitrobenzeno sobrante. Alcalinícese el residuo con lejía concentrada y destílese, también en corriente de vapor, la quinoleína y la anilina que hubiese quedado.

Acidúlese el destilado con ácido sulfúrico concentrado, enfríese a la temperatura ambiente por introducción de pedacitos de hielo y diazótese, para separar la anilina (papel de almidón iodurado). Calíentese entonces en baño maría hasta que cese el desprendimiento de nitrógeno (formación de fenol), alcalinícese con lejía concentrada y destílese la quinoleína en corriente de vapor de agua. Extráigase con éter el líquido destilado, séquese con potasa cáustica sólida, evapórese y destílese la quinoleína. Punto de ebullición : 237°. Rendimiento : 26-28 gr.

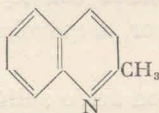
La quinoleína pura es un líquido incoloro, de olor característico.

(1) Iodando análogamente la fenolftaleína, obtiéndose la tetraiodofenolftaleína, tan usada últimamente en el diagnóstico röntgenológico de las enfermedades de las vías biliares. — N. del T.

β -Naftoquinoleína

- 25 gr. de β -naftilamina,
 54 gr. de glicerina,
 25 gr. de ácido arsénico pulverizado,
 25 c. c. de ácido sulfúrico concentrado.

Trátense estas sustancias de la manera indicada para la quinoleína. Una vez terminada la reacción, hiérvase aún suavemente durante unas tres horas. Dilúyase luego con agua, déjese durante unas horas y fíltrese al vacío el precipitado de sulfato de naftoquinoleína. Por adición de sosa cáustica se pone en libertad la base en forma oleosa que se solidifica rápidamente. Para purificarla, hiérvase la disolución alcohólica del producto bruto con algo de carbón animal, fíltrese, adiciónese agua hasta enturbiamiento y fíltrese a la trompa la naftoquinoleína precipitada. Rendimiento : 23 gr. Punto de fusión : 93,5°.

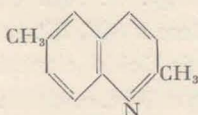
Quinaldina

- 25 gr. de anilina,
 38 gr. de paraldehído,
 60 c. c. de ácido clorhídrico conc. (D = 1,19).

Añádase el paraldehído a la disolución clorhídrica de la anilina y caliéntese suavemente al baño maría, agitando de vez en cuando. La condensación, que se presenta pronto, se atenúa, si es necesario, por introducción en agua de hielo. Cuando la reacción disminuya en intensidad, hiérvase aún durante tres horas, a reflujo. Alcalinícese con lejía alcalina concentrada y destílese la mezcla de las bases en corriente de vapor de agua. Acidúlese el líquido destilado con 30 c. c. de ácido sulfúrico concentrado, enfríese a 5° y diazótese en la forma corriente con disolución de nitrito (papel de almidón iodurado). Extráiganse

con éter las nitrosaminas de las bases secundarias separadas (anilina y tetrahydroquinaldina), caliéntese luego la disolución acuosa en baño maría, hasta que cese el desprendimiento de nitrógeno de la sal de diazonio de la anilina, alcalinícese con lejía concentrada y destílese la quinaldina en corriente de vapor de agua. Extráigase el destilado con éter, séquese sobre potasa y purifíquese la base por destilación en el vacío. Punto de ebullición : 115°-120°, a 12 mm. de presión ; 123°-128°, a 18 mm. Rendimiento : 14-15 gr.

Toluquinaldina



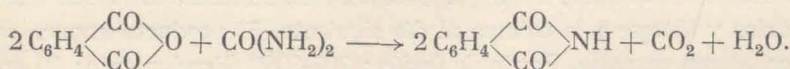
- 21 gr. de paratoluidina,
- 23 gr. de paraldehído,
- 23 c. c. de ácido clorhídrico concentrado (D = 1,19).

Opérese como para la quinaldina. Rendimiento : 10-11 gr.

La toluquinaldina destila en el vacío a 128°-133° (a una presión de 12 mm.) y se solidifica en cristales incoloros, que funden a 60° y huelen a anís.

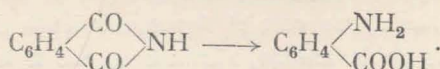
Índigo

Ftalimida



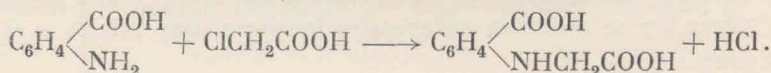
- 60 gr. de anhídrido ftálico,
- 24 gr. de urea.

Caliéntense ambas sustancias, finamente pulverizadas, en un matraz redondo de medio litro, en baño de aceite, hasta 130°-135° (termómetro en la mezcla). Al empezar la reacción hay formación de espuma, elevándose la temperatura a 160°. Cuando ha terminado queda una masa sólida, porosa, que se desmenuza añadiendo algo de agua y se filtra en un Buchner. La ftalimida bruta puede transformarse directamente en ácido antranílico. Rendimiento : 50 gr.

Ácido antranílico

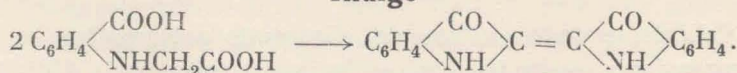
30 gr. de ftalimida (suspendidos en 40 c. c. de agua),
40 gr. de hidróxido sódico (en 200 c. c. de agua),
10,5 c. c. de bromo.

Añádase (agitando mecánicamente) al hidróxido sódico, enfriado a -10° , el bromo, y luego la suspensión de ftalimida. Sepárese la mezcla frigorífica y agréguese, cuando se haya alcanzado la temperatura de la habitación, 24 gr. de sosa cáustica pulverizada, continuando la agitación. Calientese a 80° , fíltrese en caliente, neutralícese una vez frío con 65 c. c. de ácido clorhídrico concentrado y precipítese el ácido antranílico con 30 c. c. de ácido acético glacial. Déjese largo tiempo, fíltrese a la trompa, lávese con poca agua y séquese en desecador de vacío. El ácido antranílico se recrystaliza en agua. Punto de fusión: 144° . Rendimiento: 87 % del teórico.

Ácido fenilglicin-o-carbónico

13,6 gr. de ácido antranílico,
10 gr. de ácido monocloroacético,
50 gr. de carbonato sódico cristalizado (en 70 c. c. de agua).

Calientese la mezcla de estas substancias durante tres o cuatro horas, en baño maría, a reflujo. Una vez fría, acidúlese con ácido clorhídrico y fíltrese a la trompa al día siguiente. El producto impuro se recrystaliza en agua. Punto de fusión: $207-209^\circ$. Rendimiento: 10 gr.

Índigo

10 gr. de ácido fenilglicincarbónico,
30 gr. de hidróxido potásico.

Calientese agitando el hidróxido potásico con 10 c. c. de agua a $200-210^\circ$ en un crisol de cobre (véase pág. 191). A la masa fundida añádase, agitando también, el ácido fenilglicincarbónico finamente

pulverizado, y continúese calentando, agitando siempre, hasta que la masa tome un color anaranjado. Disuélvase, aún algo caliente, en 200 c. c. de agua, acidúlese con ácido clorhídrico y precipítese todo el índigo por adición de disolución de cloruro férrico. Filtrese, lávese con agua y séquese.

Para purificarlo se pasan 5 gr. de papilla acuosa de índigo a una disolución de 4 gr. de hidrosulfito sódico y 5 gr. de hidróxido sódico en 70 c. c. de agua y se agita con cuidado a 45°, hasta que ya no se disuelva más. Decántese la disolución verdeamarillenta y precipítese el índigo, haciendo pasar una corriente de aire. Lávese con agua y séquese.

Generalidades

Compuestos heterocíclicos

Los compuestos heterocíclicos se diferencian de los isocíclicos por contener en sus anillos, además de carbono, oxígeno, nitrógeno o azufre.

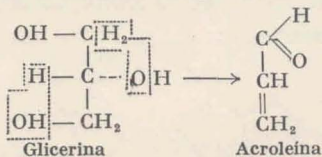
Los que más nos interesan en éste lugar son los derivados de los anillos, pentagonal y hexagonal, nitrogenados, pirrol (I) y piridina (II):



Por su unión con un anillo benzénico, obtiéndose los núcleos del indol (III) y de la quinoleína (IV):

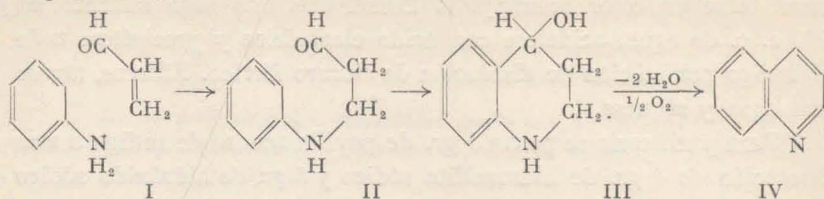


Las **quinoleínas** se obtienen, según la síntesis de Skraup, a partir de aminas aromáticas y glicerina, en presencia de un agente de condensación (ácido sulfúrico concentrado) y un oxidante (nitrobeneno, ácido arsénico). En la fase primera, la acroleína, formada a partir de la glicerina, por pérdida de agua



reacciona con la amina (I), uniéndose el grupo amino al doble enlace de la acroleína (II). Por condensación intramolecular del aldehído formado, originase el

segundo anillo (III), y por desprendimiento de agua y deshidrogenación se forma la quinoleína (IV):

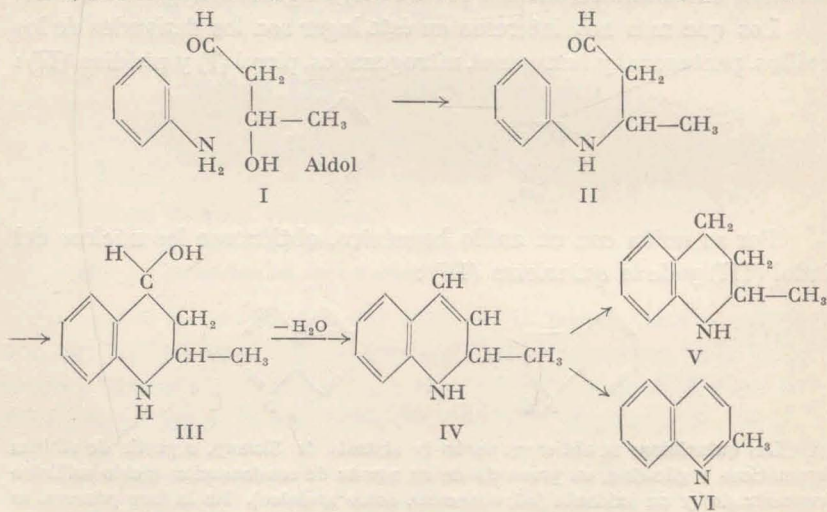


Las **alcoholquinoleínas** se obtienen, por la síntesis de Doebner-Miller, a partir de las aminas aromáticas, dos moléculas de aldehído alifático de fórmula general

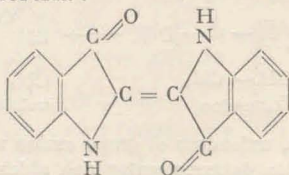
$RCH_2-C\begin{matrix} H \\ / \\ O \end{matrix}$ y ácido clorhídrico concentrado, como medio de condensación.

A partir de la anilina y el aldehído acético, prodúcese la quinaldina (α -metilquinoleína).

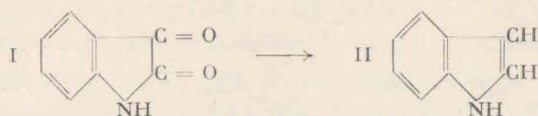
Esta reacción se explica del modo siguiente: En la primera fase se supone una condensación de la amina con el aldol formado a partir de las dos moléculas de aldehído (pág. 110) (I). La reacción es luego análoga a la de la síntesis de Skraup (II-IV). El producto resultante se desintegra en tetrahydroquinoleína (V) y quinoleína (VI). (Acerca de la separación de ambas sustancias, véase la página 189).



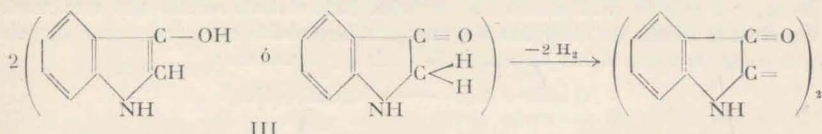
El heterociclo del indol forma parte de la molécula del índigo, tan importante en tintorería:



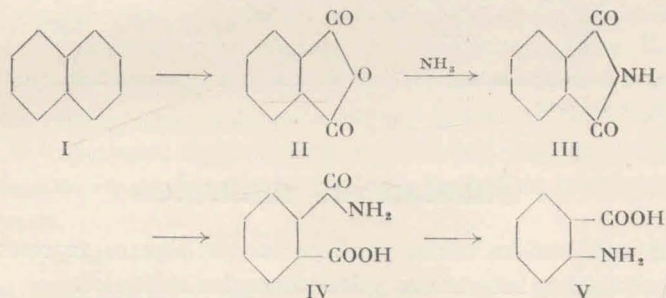
La isatina, obtenida del índigo por oxidación (I), pasa luego a indol (II) por destilación con polvo de cinc :



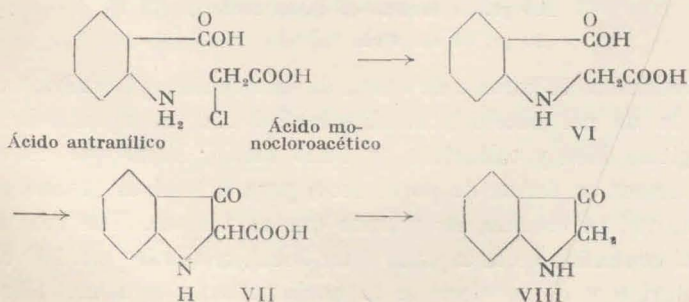
El índigo no se encuentra libre en la naturaleza, sino en forma de glucósido de un derivado del indol, el indoxilo (III), que fácilmente por deshidrogenación pasa a índigo :



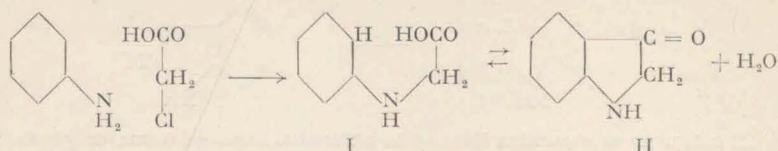
Las síntesis del índigo, tan importantes en la industria, tienen siempre por objeto la obtención del indoxilo. El procedimiento de la B. A. S. F., en el que se emplea la naftalina como punto de partida, básase en el ácido antranílico (V) obtenido por la descomposición de la ftalimida (III), pasando por el ácido ftalámico (IV), según el método de Hofmann. La ftalimida, a su vez, se obtiene de la naftalina (I), después de oxidada hasta anhídrido ftálico (II).



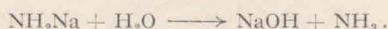
Por reacción entre el ácido antranílico y el ácido monocloroacético obtiéndose el ácido fenilglicín-o-carbónico (VI), que por fusión con potasa pasa a ácido indoxilcarbónico (VII), y éste, finalmente, a indoxilo, por pérdida de anhídrido carbónico (VIII) :



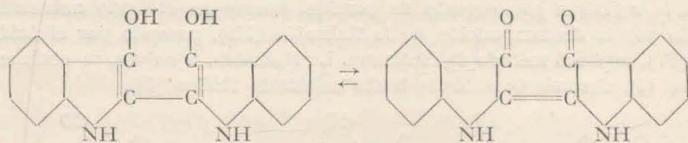
El antiguo procedimiento de Heumann parte de la anilina. Por la acción del ácido monocloroacético se obtiene la fenilglicina (I) que, por la fusión con potasa, pasa a indoxilo (II), con desprendimiento de agua :



La retroactividad de la reacción, por la acción del agua formada sobre el indoxilo, da lugar a que su rendimiento sea pequeño. Esta síntesis resulta sólo económica usando una mezcla de hidróxido sódico y amidiuro sódico que descompone el agua producida, con formación de hidróxido sódico y amoniaco :



El indigo, conocido ya en la antigüedad, es uno de los colorantes más sólidos. Su empleo se basa en su transformación, por reducción, a blanco de indigo (véase pág. 181), soluble en los álcalis, que es fijado por las fibras.



Este blanco de indigo es luego oxidado de nuevo en la misma fibra, por la acción del oxígeno del aire.

Substancias naturales

En esta sección vamos a ocuparnos de algunos representantes de los alcaloides, las purinas y los colorantes naturales.

Sulfato de quinina, a partir de la corteza de quina

100 gr. de corteza de quina molida,
20 gr. de cal viva.

Introduzcase la corteza de quina en una cápsula y recúbrase con la lechada de cal obtenida añadiendo 200 c. c. de agua a la cal viva. Agítese bien y caliéntese en baño maria, hasta que toda la masa aparezca en forma de polvo seco, para lo cual es preciso deshacer, de vez en cuando, los grumos que se forman. Una vez frío, llévese el contenido de la cápsula a un bocal, recúbrase con 200 c. c. de cloroformo y déjese durante la noche. Al día siguiente filtrese

en un Buchner y lávese con 200 c. c. de cloroformo. Extráigase la disolución amarilla clara resultante, primero, con 50 y, luego, con 25 c. c. de ácido sulfúrico diluido, y finalmente con agua, hasta que ésta no quede con fluorescencia azul.

Reúnanse todos los líquidos de extracción, neutralícense cuidadosamente con amoníaco y destílfense conjuntamente el cloroformo y el agua hasta que empiecen a depositarse cristales de sulfato de quinina. Pásese a una cápsula y recójase el precipitado después de frío. De las aguas madres puede aún obtenerse una segunda porción de sulfato de quinina impuro. Purifíquese por recristalización en agua. Rendimiento : 1-2 gr., según el contenido de la corteza.

La base libre, que precipita amorfa de la disolución de su sal por adición de otra de carbonato sódico, pasa pronto al estado cristalino, formándose un hidrato con tres moléculas de agua de cristalización. Punto de fusión : 57°. Por disolución en cloroformo caliente y secado sobre carbonato potásico se obtiene, después de evaporar el disolvente, la quinina anhidra en agujas que funden a 177°.

Los compuestos de quinina se caracterizan por su sabor fuertemente amargo.

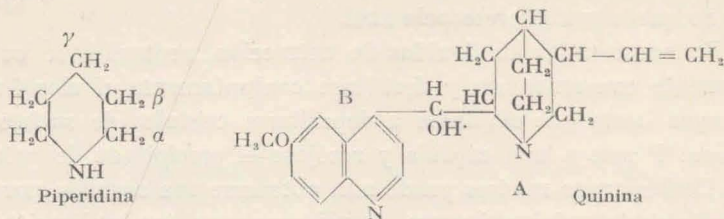
Alcaloides. Son compuestos básicos nitrogenados que se encuentran principalmente en las plantas. Su significación en la fisiología vegetal es aún objeto de discusiones. Los alcaloides tienen interés por su acción sobre el sistema nervioso animal. Si bien en cantidad grande dañan al organismo, dosificándolos con cuidado pueden usarse para determinadas acciones, formando hoy día una parte integrante de la terapéutica.

De los más importantes nos es conocida su constitución, y en muchos casos han sido sustituidos por ingeniosos productos de síntesis. El armazón de su molécula está constituido, en la mayoría de los casos, por heterociclos de nitrógeno totalmente hidrogenados. La presencia de cadenas laterales de diversas clases, que con mucha frecuencia se unen también entre sí, da lugar al abigarrado cuadro de la química de los alcaloides.

Los alcaloides básicos se encuentran en las plantas unidos a los ácidos vegetales, por lo que su obtención debe ir precedida de la descomposición de sus sales. En la industria se usa para ello la cal, de poco valor. Las bases puestas en libertad se extraen con diversos disolventes orgánicos, y las mezclas obtenidas se purifican luego de muy distintas maneras.

La quinina, el preciado febrífugo, imprescindible en el tratamiento de la malaria, se obtiene de la corteza de quina. Su molécula es bastante compleja : la parte A consta de un anillo de piridina hidrogenada, piperidina, con un puente de dos carbonos que une el nitrógeno al carbono γ . De este modo fórmase

un compuesto de elevada simetría estérica, al que se une aún una cadena lateral no saturada (grupo vinilo). La otra mitad *B* consta de un anillo quinoleico con un sustituyente metoxilo. Las dos mitades van unidas por un grupo de alcohol secundario :



Cafeína, a partir del té

100 gr. de té.

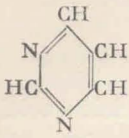
Digirase el té, a baño maría, con 500 c. c. de agua caliente durante un cuarto de hora, filtrese, lávese con 250 c. c. de agua caliente y añádase al filtrado una disolución de acetato de plomo básico (obtenida por cocción de la disolución de acetato con litargirio) hasta que ya no precipite más (proteína y tanino). Pásese por un filtro de pliegues, lávese con agua y precipitese el plomo en el líquido filtrado hirviendo con ácido sulfúrico diluido. Filtrese de nuevo y concéntrese la disolución, añadiendo carbón animal, hasta 250-300 c. c. Una vez filtrado agítase con 50 c. c. de cloroformo, por tres veces; destílese el cloroformo a baño maría, y disuélvase el residuo en la menor cantidad posible de agua caliente. Al evaporar la disolución sepárase la cafeína en agujas largas, sedosas y ligeramente amarillas, que pueden purificarse por recristalización en agua caliente, con adición de carbón animal. Punto de fusión : 234,5°. A los 100° el compuesto pierde una molécula de agua de cristalización. Rendimiento : 1-1,5 gr., según el contenido de cafeína en el té.

Experiencias. En un vidrio de reloj pequeño se calentarán unos cristales de cafeína con 2-3 gotas de ácido nítrico diluido. Evapórese a sequedad en baño de vapor, enfríese y añádase una gota de amoníaco. Coloración violeta. Reacción de la murexida (característica de los derviados de la purina).

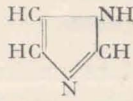
Sublímense en un tubito de ensayo unos cristales de cafeína.

Purinas. La constitución de este grupo de substancias naturales, tan importante, fué aclarada por los trabajos de E. Fischer, que los pudo sintetizar también. Obtiénese la purina (III) por la combinación de dos anillos heterocíclicos : el hexagonal de la pirimidina (I)

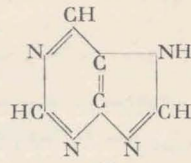
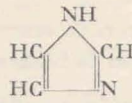
y el pentagonal del imidazol (II), cuyos derivados, a su vez, tienen también importancia biológica.



I



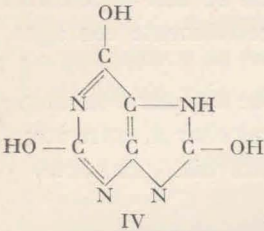
II



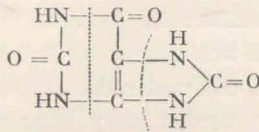
III

Por la entrada combinada de grupos hidroxilo, amino y metilo, producen sustancias biológicamente interesantes.

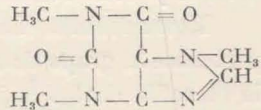
Así, introduciendo tres grupos hidroxilos se obtiene el ácido úrico (trioxipurina) (IV), que se representa en forma de cetona tautómera (V), siguiendo a Fischer, para que se vea mejor su relación con la urea:



IV



V

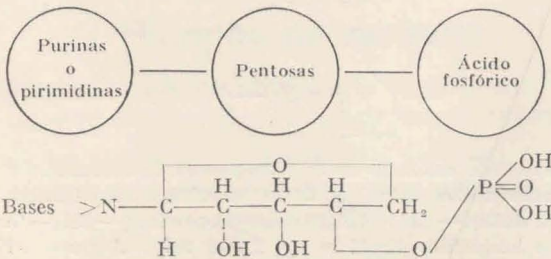


VI

La cafeína, uno de los derivados de la purina de mayor importancia farmacológica, es la dioxipurina tres veces metilada (VI). Junto con los productos de inferior metilación, teobromina y teofilina, representa las sustancias a las cuales el cacao, café, té, etc., deben, por un lado, su acción diurética y, por otro lado, la estimulante (descenso del cansancio subjetivo, excitación de la actividad cardíaca).

Más importantes son aún las purinas como componentes básicos de las sustancias de los núcleos celulares formadas por ácido fosfórico, azúcar y bases, según el siguiente esquema.

La molécula de azúcar, esterificada por el ácido fosfórico, se une glucosídicamente al nitrógeno de las bases (amino o aminoxipurinas, así como pirimidinas sustituidas). (El lugar de unión del ácido fosfórico está elegido, en la fórmula, arbitrariamente.)



Este complejo (nucleótido) se une con las proteínas dando los nucleoproteidos (véase página 220).

Hemina, a partir de la sangre de ternera

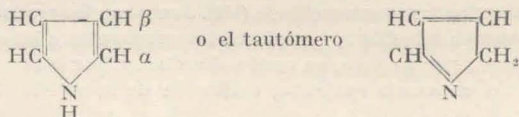
400 c. c. de sangre desfibrinada,

2 litros de ácido acético glacial.

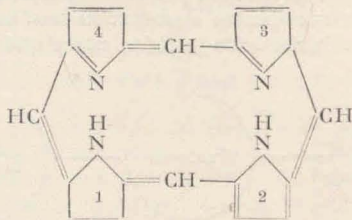
Satúrese, por agitación a la temperatura ambiente, ácido acético glacial con sal común, finamente pulverizada, y caliéntese, después de decantar la parte no disuelta, a 105°. Sin dejar descender la temperatura, añádase en diez minutos la sangre de ternera filtrada por una gasa, sirviéndose de un embudo de gotas, cuyo extremo se abre por debajo de la superficie del líquido. Caliéntese aún durante unos diez minutos a una temperatura de 105-110°, y una vez enfriado a 50-60° filtrense a la trompa los cristales brillantes que se han depositado. Lávese con algo de ácido acético glacial y sucesivamente con agua, alcohol y éter. Rendimiento : 1,5-2 gr.

Hemoglobina. Esta substancia que es la que da color a la sangre pertenece al grupo de los colorantes del pirrol, que abarca, entre otros, la clorofila de las hojas verdes (muy importante biológicamente) y los pigmentos biliares.

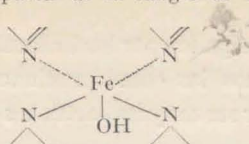
Por combinación de cuatro anillos pirrólicos,



por medio de cuatro grupos metino ($\equiv \text{CH}$) en posición α , obtiéndose el núcleo fundamental del colorante sanguíneo, la porfirina, cuya constitución ha sido demostrada sintéticamente (Küster, Willstätter, H. Fischer) :



En el componente coloreado de la hemoglobina, la hematina, las posiciones β libres de los cuatro anillos pirrólicos de la porfirina están sustituidas por grupos metilo ($-\text{CH}_3$), vinilo ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) y ácido propiónico ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$). El nitrógeno de los núcleos pirrólicos 1 y 2 está unido al grupo $>\text{Fe}-\text{OH}$, debiendo, además, desarrollarse valencias secundarias entre el átomo metálico y los otros dos átomos de N, formándose el complejo :



Combinándose la hematina coloreada con la proteína globina resulta la hemoglobina; la unión de ambos componentes, de clase desconocida, debe ser débil, dada su fácil separación. Tratando la hemoglobina con ácido acético glacial y sal común no se obtiene el propio componente coloreado hematina, sino su producto de transformación, la hemina, que tiene el hierro unido a un cloro, en vez del hidroxilo. Los cristales de hemina son característicos y sirven para el reconocimiento de la sangre. (Prueba de Teichmann.) La constitución de la hemina ha sido establecida por síntesis (H. Fischer).

Fisiológicamente, la propiedad más interesante de la hemoglobina es su poder de formar compuestos de carácter reversible con el oxígeno y el anhídrido carbónico, que dan la oxihemoglobina y la carbodioxido-hemoglobina, respectivamente. La hemoglobina toma el oxígeno en los pulmones y en forma de oxihemoglobina lo lleva —por medio de la circulación sanguínea— a nivel de los tejidos de nuestro organismo, en donde se utiliza rápidamente por haber poca presión parcial de dicho gas; se disocia y se regenera la hemoglobina. El oxígeno puede entonces actuar en las oxidaciones celulares, donde desempeña el papel de catalizador un compuesto de hierro semejante a la hemina (fermento respiratorio de Warburg).

De una manera análoga tiene lugar el transporte del anhídrido carbónico tóxico resultante del metabolismo, desde el sitio de su formación hasta los pulmones, donde se expulsa. También, pues, en este caso desempeña la hemoglobina el papel de transportador.

Si en la fórmula de la hematina sustituimos el hierro por el magnesio, obtendremos un esquema de la constitución de la clorofila (Willstätter). Pero las condiciones de sustitución molecular son, en este caso, mucho más complicadas. El antagonismo entre el hierro como catalizador de la descomposición (desasimilación por la hemoglobina) y el magnesio como catalizador de la síntesis (asimilación por la clorofila) es, biológicamente, muy interesante (1).

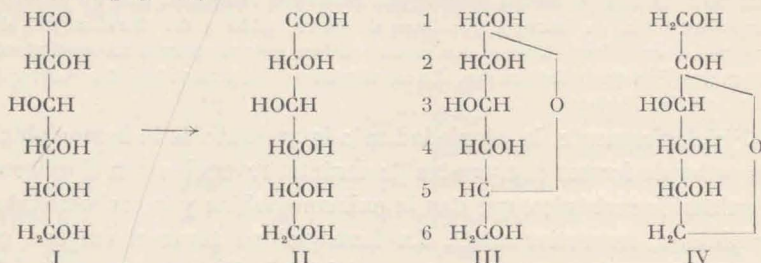
Hidratos de carbono

Los hidratos de carbono, debido a su posición central en el metabolismo, son y han sido objeto de celoso estudio químico. Los más sencillos son los azúcares, polioxialdehidos (aldosas) o polioxicetonas (cetosas) de cadena carbonada lineal, como demuestran sus propiedades. La constitución y configuración de los azúcares sencillos fueron

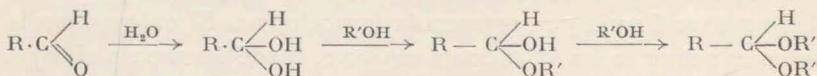
(1) Véase *Compendio de Bioquímica*, de E. RONDONI, págs. 146-165, EDITORIAL LABOR. — N. del T.

sistemáticamente investigados por los brillantes trabajos precursores de Emil Fischer. Limitamos las consideraciones que siguen, a los azúcares de seis carbonos, por ser muy importantes al punto de vista biológico.

Algunas de sus reacciones características, como la oxidación de la aldosa, glucosa (I) a ácido glucónico (II), y la formación de las osazonas por reacción de la glucosa (III) y la fructosa (IV) con la fenilhidracina se desprenden, sin más, de su constitución (pág. 162):

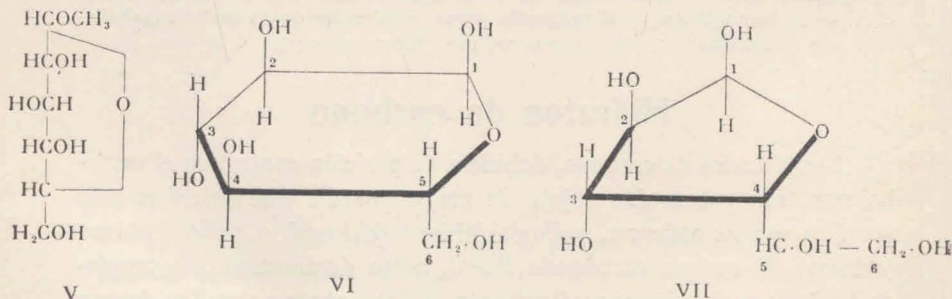


También se ha puesto en claro por qué son negativas en los azúcares algunas reacciones de grupo carbonilo. Como sea que los aldehídos (y las cetonas) producen con los alcoholes los acetales, según el esquema:



supónese en los azúcares una acetalización interna del grupo carbonilo con el hidroxilo alcohólico del cuarto átomo de carbono, a partir de él, obteniéndose las fórmulas III y IV para la glucosa y la fructosa (Tollens-Haworth), conteniendo un heterociclo hexagonal de cinco átomos de carbono y uno de oxígeno (1). Por lo tanto, quedan en la molécula de azúcar cuatro hidroxilos alcohólicos análogos. El quinto grupo hidroxilo, que ocupa el lugar del aldehído primitivo, se caracteriza por reaccionar más fácilmente que los demás. Así, por ejemplo, por reacción entre la glucosa y el alcohol metílico aparecen los metilglucósidos (V).

La manera siguiente de representar la fórmula de la glucosa (VI) nos proporciona una mejor visión de las relaciones estéricas, pudiéndose ver claramente la ordenación recíproca de los sustituyentes, a ambos lados del plano del anillo,

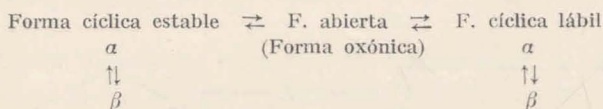


(1) Como éste es el heterociclo de la pirona, se da también a esta forma de los azúcares el nombre de «piroide».

Al cerrarse el anillo en la forma de semiacetal, el átomo de carbono 1 se convierte en asimétrico, debiendo existir dos formas cíclicas, conocidas por α - y β -glucosa, según que el hidroxilo del carbono 1 quede a un lado u otro del anillo. Se conocen derivados de ambas formas (α - y β -glucósidos).

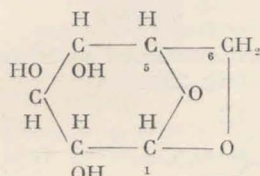
Estudiando el comportamiento biológico del azúcar, se ha llegado al convencimiento de la existencia, junto a la forma cíclica hexagonal estable, de otra extraordinariamente susceptible de reacción, la llamada forma lábil, precisamente en equilibrio con aquella. Esta forma lábil contiene un hetero-anillo pentagonal, fórmula VII (1), que podrá existir también en dos configuraciones α y β . A la glucosa lábil se le llama γ -glucosa o hetero-(h)glucosa (2).

De todo lo expuesto despréndese que, en las soluciones de azúcar, se establece el equilibrio:



Recorriendo los pasos indicados en este esquema, un mismo azúcar tiene distintas posibilidades de reacción, muy importantes en biología.

El anhídrido de la glucosa o levoglucosano (Pictet) tiene interés relacionado con la anhidrización realizada en la naturaleza de los azúcares a polisacáridos. Se obtiene por destilación en el vacío de la glucosa, el almidón o la celulosa. Su fórmula es:



En ella hay un anillo hexagonal de carbono y oxígeno, condensado con otro pentagonal de los mismos componentes, teniendo ambos un puente de tres átomos común.

Por la unión de dos azúcares sencillos (monosacáridos o monosas) con desprendimiento de una molécula de agua, obtiéndose los disacáridos (biosas), tales como la sacarosa (azúcar de caña), maltosa (azúcar de malta) y lactosa (azúcar de leche). La descomposición hidrolítica o con fermentos nos proporciona el conocimiento de sus componentes. La sacarosa se descompone en glucosa y fructosa; la maltosa, en glucosa y glucosa; la celobiosa, en glucosa y glucosa; y la lactosa, en glucosa y galactosa.

La manera de hallarse unidas las dos monosas en la biosa ha sido objeto de estudio en el último decenio, especialmente en Inglate-

(1) Como éste es el heterociclo del furano, se llama también a esta forma de los azúcares «furoide».

(2) Glucosa alayomorfa o am-glucosa de Neuberg. — N. del T.

rra. Si juntamos dos moléculas de una monosa, con desprendimiento de agua, la unión puede efectuarse de tal modo, que los dos hidroxilos glucosídicos reaccionen entre sí, dando lugar a un disacárido no reductor (por ejemplo, sacarosa), o bien que el hidroxilo glucosídico de una de ellas reaccione con algún hidroxilo alcohólico de la segunda, obteniéndose entonces una biosa reductora (por ejemplo, maltosa, celobiosa, lactosa):

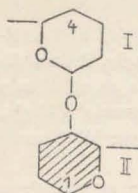
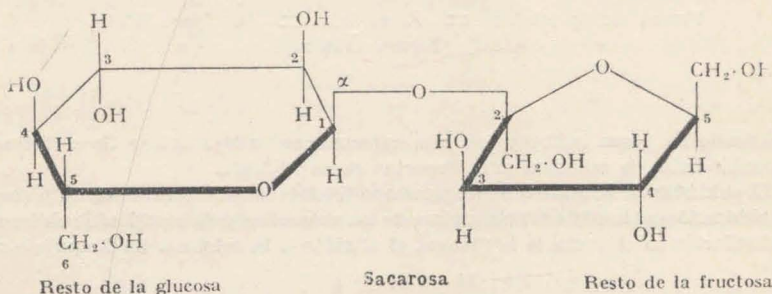
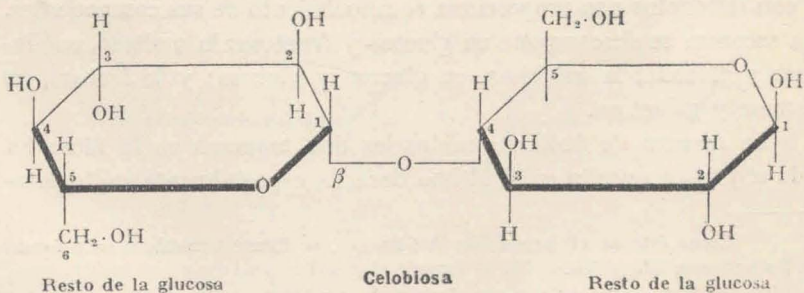
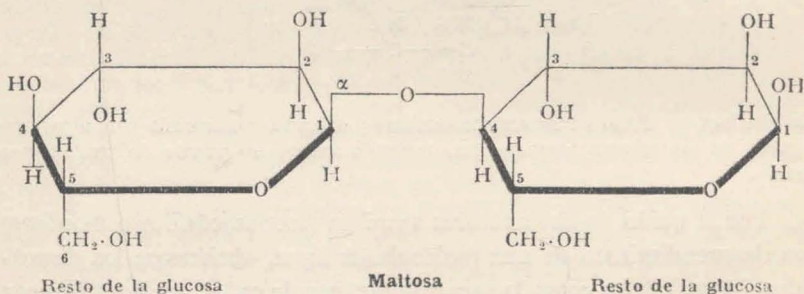
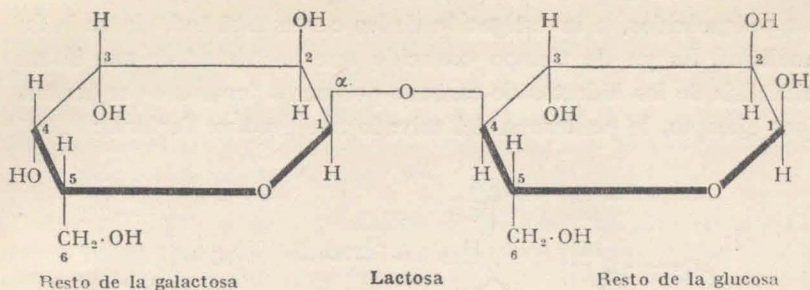


Fig. 44



En la sacarosa, la fructosa se encuentra en la forma lábil. La fructosa libre tiene la forma cíclica estable (pág. 200).

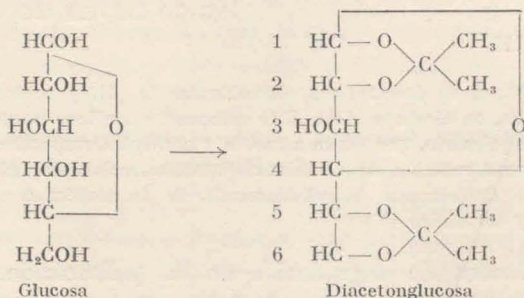




En estos disacáridos existentes en la naturaleza, la unión de las dos monosas es casi siempre α -glucosídica. Efectivamente, tales biosas son solamente descompuestas por aquellos fermentos (α -glucosidasas) que atacan tan sólo a los α -glucósidos (especificidad de los fermentos).

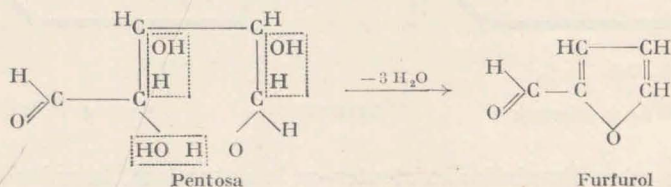
Trabájase actualmente con tesón en la síntesis de los disacáridos (Pictet, Helferich). Así como en el benceno es fácil hacer entrar un sustituyente en un átomo de carbono determinado, es difícil unir dos monosas, con sus diversos hidroxilos reaccionables, en una posición prefijada. Para lograrlo debe reducirse el número de posibilidades de reacción protegiendo los hidroxilos, y una vez efectuada, se separarán otra vez los grupos protectores, cuidando de no romper la unión nueva.

Así, un medio a propósito de proteger los hidroxilos es combinar el azúcar con acetona, según el esquema de la acetalización (pág. 200). El radical acetónico introducido es muy fácil de separar nuevamente; en esto se basa la gran importancia sintética de los acetón-azúcares. Por ejemplo, haciendo reaccionar la glucosa con dos moléculas de acetona, se obtiene la diacetonglucosa, en la que tan sólo se encuentra libre y en disposición de reaccionar el átomo de carbono 3.



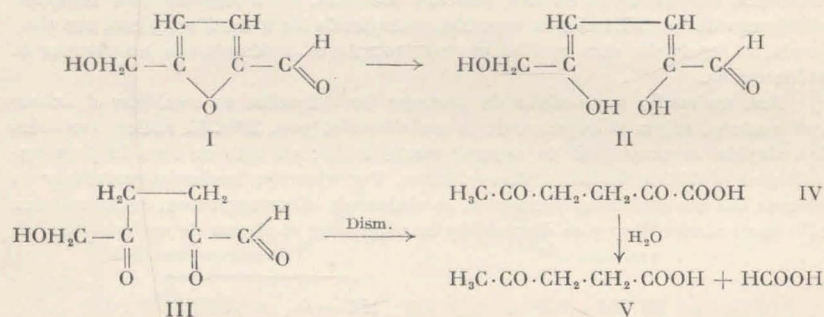
La estructura de la diacetonglucosa es furoide, mientras la glucosa libre es una piranosa. En la acetoneación se verificará, pues, una transposición, debiendo usarse un catalizador apropiado (por ejemplo, el ácido sulfúrico).

Por unión de muchas monosas con pérdida de agua se obtienen los polisacáridos, la investigación de los cuales está todavía en la fase analítica. Es ya de tiempo conocido que en virtud de una intensa hidrólisis de los hidratos de carbono polímeros formados por pentosas (por ejemplo, la pentosana del salvado), se produce furfurool:



mientras que los polisacáridos formados a base de hexosas (por ejemplo, el almidón) originan por un tratamiento análogo el ácido levulínico (V).

La hexosa da lugar, primeramente, al oximetilfurfurool (I), según el esquema dado para el furfurool:



Este oximetilfurfurool se descompone hidrolíticamente (II) y se transforma, por doble cetonización, en dicetona (III). Este compuesto contiene un grupo aldehído y otro alcohólico primario, que pasan a metilo y carbonilo, respectivamente, según el esquema de una reacción de Cannizzaro intramolecular. El ácido α -cetonico formado (IV) se descompone hidrolíticamente, de la manera conocida, en los ácidos fórmico y levulínico (V).

Estos métodos de degradación de los polisacáridos nada nos dicen acerca de la unión en ellos de las pentosas, o hexosas, que los forman.

En los últimos años se ha logrado formar concepto del principio de unión de las moléculas de azúcar, que forman los sillares de la molécula de celulosa. Por descomposición hidrolítica de ésta se obtiene

casi un 100 % de glucosa, que será, por lo tanto, el único sillar del edificio. El tratamiento con reactivos acetilantes, nos da una idea de cómo se unirán las moléculas de glucosa. Efectivamente, además de la acetilación de los grupos hidroxilo, se produce acetólisis del complejo de la celulosa en pedazos más pequeños, pudiendo aislarse el octoacetato de celobiosia (pág. 202).

Por una acetilación suave se obtienen acetatos de celulosa de elevado peso molecular, que tienen gran importancia técnica como materias primas para la fabricación de películas cinematográficas y de seda artificial (seda al acetato).

Por lo tanto, las moléculas de glucosa deben estar unidas en la celulosa, según el esquema característico de la celobiosia. El principio de unión ulterior de estas unidades, de dos moléculas de glucosa, hasta formar la celulosa, ha sido investigado con ayuda del análisis röntgenológico. La interpretación de los diagramas, combinada con hechos químicos, conduce a una concepción sencilla de la construcción de las fibras de celulosa. Como la fórmula bruta de la celulosa es $(C_6H_{10}O_5)_n$ y la de la celobiosia $C_{12}H_{22}O_{11}$, para llegar a aquélla a partir de ésta, es necesario que se desprenda una molécula de agua de cada unidad de celobiosia. Si se deja reaccionar el grupo aldehídico reductor del resto de glucosa II de la celobiosia (fórmula de la pág. 202 y fig. 44 de la misma página) con el hidroxilo del átomo de carbono 4 del resto de glucosa I de una segunda molécula de celobiosia, con desprendimiento de agua, se obtiene un tipo de enlace que puede repetirse sucesivamente, y que coincide con los resultados del análisis röntgenológico (relaciones de simetría y dimensiones del paralelepípedo elemental) (figs. 44 y 45). Las largas cadenas de celobiosia, unidas por sus valencias principales, se juntan en paquetes o haces, retenidas por fuerzas asociativas (valencias secundarias del oxígeno). De esta manera se forma la micela, el más pequeño componente independiente de la celulosa, hidrato de carbono polímero de elevado peso molecular (K. H. Meyer y Mark, Staudinger).

Nuestros conocimientos acerca de la substancia vegetal de reserva, el almidón, no han llegado todavía al grado de desarrollo de los de la celulosa. Sábese tan sólo que la descomposición del almidón, no reductor y de molécula elevada, lo mismo la hidrolítica que la provocada por los fermentos, tiene lugar pasando por las dextrinas reductoras y de menor peso molecular, y termina cuantitativamente en

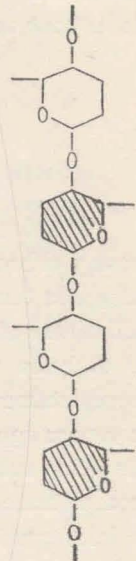


FIG. 45

maltosa (fórmula de la pág. 202). Nada sabemos aún de cómo las unidades de maltosa se unen en el polímero. La otra substancia vegetal de reserva, la inulina, se forma, también de manera desconocida, a partir de la fructosa, y la animal, el glucógeno, a partir de la glucosa.

La importancia técnica de los hidratos de carbono la demostraremos con sólo mencionar algunas de sus industrias derivadas: las de preparación y tejido de fibras vegetales; fabricación de papel y de celulosa; obtención de nitrocelulosa; colodión; celuloide; cintas cinematográficas y seda artificial. Además, fabricación de almidones, obtención de la sacarosa (azúcar de caña), destilación de alcohol e industrias de la fermentación.

Ácido glucónico

25 gr. de glucosa en 150 c. c. de agua,
16,5 c. c. de bromo.

Mézclense en una botella de tapón esmerilado la disolución de glucosa y el bromo, y déjese, agitando frecuentemente, durante dos o tres días a la temperatura ambiente, hasta completa disolución del bromo. Elimínese el exceso de bromo haciendo pasar una corriente de aire, y dilúyase en una cápsula grande hasta 250 c. c. Neutralícese casi completamente con papilla de albayalde, fíltrese a la trompa y lávese con poca agua fría. En el filtrado se precipita el plomo por una corriente de ácido sulfhídrico, y la disolución, filtrada de nuevo, se neutraliza completamente, por cocción durante media hora, con carbonato cálcico precipitado. Concéntrese el líquido destilado en el vacío hasta 60 c. c. y déjese cristalizar (cébese con un poco de gluconato cálcico cristalizado). Fíltrese a la trompa a las veinticuatro horas, lávese con agua fría y cristalicéese en la menor cantidad posible de agua caliente, con adición de carbón animal. Déjese durante la noche, fíltrese, lávese con agua fría y séquese el gluconato cálcico en baño maría. Rendimiento: 15 gr.

Diacetonglucosa

33 gr. de glucosa,
900 c. c. de acetona,
28 c. c. de ácido sulfúrico concentrado.

Agítese mecánicamente la glucosa, finamente pulverizada, con la mezcla de acetona y ácido sulfúrico, durante cinco o seis horas a la temperatura ambiente. Fíltrese para separar el residuo no

disuelto (2-3 gr.) y agréguese al líquido filtrado 75-100 gr. de carbonato sódico anhidro, hasta que la disolución, oscura, se convierta en amarillo clara. Filtrese y concéntrese al vacío. Disuélvase en poco éter la papilla de cristales resultante; filtrese para separar el residuo, formado especialmente por monoacetonglucosa, y añádase al filtrado, lentamente y refrigerando, éter de petróleo, separándose la diacetonglucosa cristalizada. Escúrrase a la trompa, lávese con éter de petróleo y recristalícese de nuevo en él. Punto de fusión: 102°. Rendimiento: 23-27 gr.

Levoglucosano

50 gr. de almidón de maíz (maicena o mondamina).

Trátese el almidón con agua, en un matraz de destilación de Jena, con baja embocadura lateral, hasta obtención de papilla. La embocadura lateral del matraz se hará desembocar en un frasco lavador de 250 c. c. de capacidad, mantenido en baño maría a 50-60°, el cual va unido a su vez con otro de 1 litro de capacidad, muy bien refrigerado con una mezcla de hielo y sal común, y en comunicación con un manómetro. Por medio de dos trompas en buen estado, puede lograrse durante la destilación un vacío de 12-14 mm. a pesar de los gases producidos. Destílese con dos mecheros grandes a una temperatura entre 250-300°, en baño de aire, recubierto en la parte superior y lateral con asbesto (cazo de esmalte). Al cabo de hora y media ha concluido la destilación, encontrándose el producto de la reacción exclusivamente en el primer frasco. Disuélvase la masa oscura en agua caliente, hiérvase con carbón animal y evapórese de nuevo en baño maría, hasta consistencia siruposa. Una vez frío, se añade un poco de éter y la cantidad necesaria de alcohol absoluto para obtener, en caliente, una solución absolutamente clara. Al enfriarse se separan cristales blancos, que funden a 179°, en cantidad de 4-5 gr. (Si es necesario, se favorecerá la cristalización frotando con una varilla, sembrando con un cristal, o introduciendo la substancia en una mezcla frigorífica.)

d-Glucosa, a partir de la sacarosa

250 gr. de azúcar de caña, o de remolacha,
750 c. c. de alcohol,
30 c. c. de ácido clorhídrico concentrado.

Calientese el alcohol y el ácido clorhídrico a 45-50° en un matraz, y váyase añadiendo, lentamente y agitando, el azúcar. Cuando éste se ha disuelto completamente, enfriese y cébese con unos cristales de glucosa anhidra. Déjese durante unos días hasta que haya cristalizado por completo; fíltrese luego y lávese con alcohol. Por recristalización en unos 200 c. c. de agua caliente y adición de alcohol metílico hasta enturbiamiento se obtiene, después del enfriamiento, la glucosa, en cristales incoloros que funden a 146°. En las aguas madres queda la fructosa.

Acerca de la lactosa obtenida a partir de la leche, véase la página 221.

Experiencias. Investíguese la intensidad edulcorante de cantidades iguales de glucosa, sacarosa, maltosa y lactosa.

Hiérvase una disolución de glucosa con unas gotas de álcali. Coloración amarilla. Condensación de los productos primarios de descomposición en forma análoga a las resinas de aldehído.

Añádanse unas gotas de disolución de glucosa a una disolución amoniacal de nitrato de plata. ¡Calientese! Ídem con el líquido de Fehling. Efectúense las mismas reacciones con disoluciones de sacarosa, maltosa y lactosa. (¡Diferencial!) (pág. 201).

Octoacetilcelobiosa

20 gr. de algodón en rama,
74 c. c. de anhídrido acético,
13 c. c. de ácido sulfúrico concentrado.

Se mezclan el anhídrido acético y el ácido sulfúrico, se rodea con mezcla frigorífica la vasija que los contiene, se añade el algodón cortado, y se mantiene la vasija cerrada en la mezcla frigorífica de una hora, agitando de tiempo en tiempo. Se deja luego durante tres a cuatro días a la temperatura ambiente, deshaciendo frecuentemente los grumos formados. Se completa la reacción calentando en baño de agua a 50-60° durante siete horas. Viértase entonces en un litro de agua, fíltrese a la trompa a través de un paño y lávese, finalmente, con 100 c. c. de metanol, en porciones. Rendimiento de producto bruto: 7-9 gr.

Para purificarlo, disuélvase el residuo del filtro en cloroformo, decólórese por cocción con carbón animal, concéntrese intensamente

y mézclese, aún en caliente y agitando, con 60 c. c. de metanol. El producto de la cristalización funde a 222°. Rendimiento: un 90 % del producto bruto.

Experiencias. Déjese durante dos días, a la temperatura ambiente, una mezcla de 20 c. c. de ácido acético glacial, 3 c. c. de anhídrido acético, 4 c. c. de ácido sulfúrico concentrado y 0,5 gr. de algodón en rama. Viértase agitando en 500 c. c. de agua, fíltrese, prénsese y séquese. Disuélvase en cloroforno y déjese evaporar la disolución en un vidrio de reloj. Cuando se haya evaporado completamente, facilítase el desprendimiento de la película echando el vidrio de reloj en agua. Obsérvese la combustibilidad de una porción de la película (acetilcelulosa, seda al acetato).

Mézclese una disolución concentrada de sulfato de cobre con amoniaco hasta disolución total, que es de color azul oscuro. Añádase un poco de algodón desengrasado y agítese con frecuencia con una varilla de vidrio. Cuando se haya disuelto completamente, precipítese de nuevo la celulosa por adición de ácido (otro procedimiento de obtención de seda artificial).

Ácido levulínico

1000 gr. de fécula de patata,

1000 c. c. de ácido clorhídrico ($D = 1,10$).

Disuélvase en una cápsula de porcelana, agitando continuamente, la fécula de patata pulverizada en el ácido clorhídrico, hasta obtener un jarabe poco denso. Caliéntese entonces durante 20 horas, en un matraz provisto de refrigerante de aire, en baño maría intensamente hirviendo. Una vez frío, se separan las substancias húmicas formadas, mediante un Buchner provisto de un paño, prensándolas a continuación para que acaben de escurrir todo el líquido, que se evapora, en baño maría, al vacío. El residuo, pardusco y denso, se destila al vacío. El ácido, casi incoloro, pasa a 154°/14 mm., y se condensa en una mezcla frigorífica. Si quedase alguna parte líquida, se separará por rápida filtración en un Buchner mantenido bien frío. El ácido levulínico forma cristales incoloros que funden a 33°. Punto de ebullición, alrededor de los 250° (pequeña descomposición).

Furfurol

500 gr. de salvado,

250 c. c. de ácido sulfúrico concentrado (en 1500 c. c. de agua).

Échese el salvado en el ácido sulfúrico diluido y destíllense 1500 c. c. Al final hay un fuerte desprendimiento de ácido sulfuroso. Neutralícese el líquido destilado con carbonato sódico y satúrese con sal común.

Destílese aproximadamente un tercio en el vacío, satúrese de nuevo el destilado obtenido con sal común y extráigase con éter. Al evaporar este último, queda el furfurool en forma de aceite pardusco, que se purifica por destilación. Punto de ebullición : 161°. Rendimiento : 12-17 gr.

Experiencias. Disuélvase una gota de fenilhidracina en 10 c. c. de ácido acético diluido y añádase otra gota de furfurool. Precipítase en seguida la fenilhidrazona.

Disuélvase una gota de anilina en 10 c. c. de ácido acético diluido y añádase otra gota de furfurool. Coloración rojo-cereza.

Maltosa, a partir del almidón

25 gr. de fécula de maíz (maicena o mondamina)

Trátase el almidón con algo de agua fría y viértase en 600 c. c. de agua hirviendo. Luego de hervir durante dos a tres minutos, déjese enfriar a 37° y añádanse entonces 25 c. c. de saliva filtrada. Obtiene abundante secreción de saliva, masticando algo de parafina. La adición de saliva (por su amilasa) convierte, al agitar, la disolución espesa del almidón, en fluida. Déjese aún la disolución durante 48 horas en la estufa de cultivos, desapareciendo la reacción del iodo (coloración azul). Filtrese y concéntrese el filtrado en el vacío a 30-35°, hasta jarabe. Hiérvase con 200 c. c. de alcohol al 80 %, decántese del residuo insoluble mucoso (dextrina) y déjese durante la noche en la nevera. Decántese de nuevo y concéntrese la disolución alcohólica, hasta jarabe, en el vacío.

Caliéntese una parte de jarabe de maltosa con dos de clorhidrato de fenilhidracina, tres de acetato sódico y 15 de agua durante una hora, en baño maría ; al enfriar se separa lentamente la maltosazona en agujas amarillas extraordinariamente finas. Filtrese la papilla cristalina, lávese con agua fría y recristalícese en agua hirviendo. Punto de fusión : 190-191°.

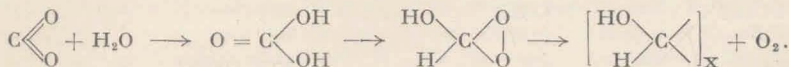
Cebando con maltosa, se logra la cristalización del jarabe después de dejarlo algún tiempo. Si la cristalización no se iniciara, se tratará varias veces con alcohol al 80 % en caliente en la forma indicada, y se cebarán con maltosa las distintas fracciones que se obtengan. La masa cristalizada se trata con alcohol absoluto, se aspira y se seca en el vacío.

Experiencias. Caliéntense 5 gr. de almidón a 220-225° durante media hora en baño de aceite. Tritúrese en un mortero con 30 c. c. de agua, filtrese para separar el almidón no atacado, y precipítese la disolución con tres veces su volumen de alcohol. Recójase, filtrando, la dextrina y lávese con alcohol. Séquese. Investíguese el sabor dulce de la disolución y su poder de reducción con el licor de Fehling. Reacción del iodo.

Bioquímica de los hidratos de carbono

Teniendo en cuenta que el organismo viviente cubre principalmente sus necesidades energéticas por la combustión de los hidratos de carbono en anhídrido carbónico y agua, se comprende bien su presencia en todas las células.

La síntesis de los hidratos de carbono tiene lugar en los cloroplastos de las plantas verdes. Según las investigaciones clásicas de Willstätter, deshidrogenase el anhídrido carbónico del aire por la energía de la luz solar, actuando de catalizador la clorofila (pág. 199). El anhídrido carbónico se hidrata, para convertirse, por pérdida de oxígeno, después de una probable transposición a peróxido, en un producto del grado de oxidación del formaldehído :



Por condensación ulterior se forman los hidratos de carbono, reacción que ha sido demostrada experimentalmente en la condensación de la formalina a azúcar (página 110). El azúcar formado por la foto-reducción del anhídrido carbónico es inmediatamente degradado por oxidación (en las plantas verdes, especialmente en la oscuridad), o bien, si ha sido producido en exceso, se almacena en forma de productos polímeros (almidón e inulina). El organismo, cuando le haga falta, dispondrá de estos productos de reserva, despolimerizándolos y regenerando azúcares sencillos. Un tercer modo de empleo de los productos primarios de la asimilación, consiste en su transformación irreversible en sustancia esquelética (celulosa) que, una vez formada, se mantiene generalmente apartada de los procesos metabólicos.

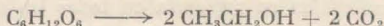
Como el organismo animal carece de la capacidad sintetizante de los hidratos de carbono, debe cubrir sus necesidades energéticas con el aporte de los ya formados. Los de elevada molécula adquiridos por la alimentación, son descompuestos por la acción de los fermentos del tubo digestivo en monosacáridos, que, una vez reabsorbidos, pasan al sistema circulatorio, encontrando, en el organismo animal, diversas aplicaciones. El exceso, por encima de la cantidad necesaria para el aporte de energía se transforma, como en las plantas, en sustancias de reserva. Este almacenamiento tiene lugar por el paso a glucógeno en el hígado y el músculo. Otra posibilidad de almacenamiento consiste en el paso de los hidratos de carbono a grasas.

El proceso, productor de energía, de la degradación de los hidratos de carbono por oxidación, es desconocido. Sábese tan sólo que, primeramente, tiene lugar una rotura de la cadena carbonada y debiendo considerarse el aldehído acético como producto intermedio de la oxidación a anhídrido carbónico y agua. Es también muy interesante el conocimiento adquirido de que todas las reacciones biológicas de los azúcares, sean sintéticas o destructoras, tienen lugar pasando por una forma lábil de gran reaccionabilidad. Su formación a partir de la forma corriente, estable, de los azúcares, se intenta explicar por la acción de los fermentos, que originarían un anillo oxigenado pentagonal (pág. 200).

Además de este metabolismo oxidativo en aerobiosis, se conoce otro que tiene lugar en ausencia de oxígeno: la fermentación, cuyo sentido biológico consiste en que el organismo, por una serie de reacciones encadenadas, aproveche las posibilidades beneficiosas de energía que se le presenten al descomponerse las moléculas de azúcar, en los componentes de menor contenido energético total. Esta clase de metabolismo es apropiado a todos los microorganismos, y así vemos que incluso las bacterias, tan cercanas a las células animales, originan en muchos casos la

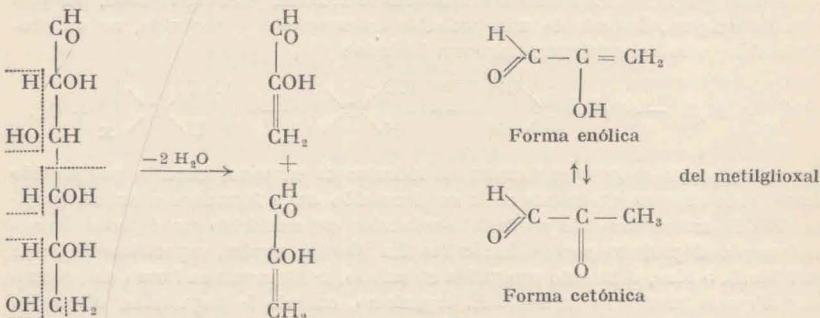
descomposición del azúcar en ácido láctico, y la levadura de cerveza en alcohol y anhídrido carbónico.

Últimamente se ha conseguido penetrar en los procesos parciales de descomposición de la molécula de azúcar en la fermentación alcohólica, por el aislamiento de productos intermedios, llevado a cabo por Neuberger y su escuela (1). El probable proceso de la reacción expresada a grandes trazos por la igualdad

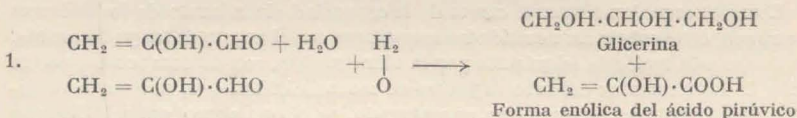


es el siguiente :

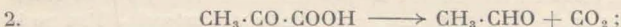
La molécula de glucosa se descompone en dos de metilglioxal (aldehído pirúvico), de tres átomos de carbono :



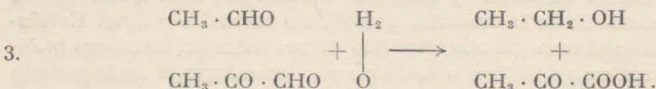
y este metilglioxal se transforma luego por diversos procesos de óxido-reducción (véase pág. 112) determinados por los fermentos. En la primera fase, dos moléculas de metilglioxal se dismutan en ácido pirúvico y glicerina :



y en la segunda, el ácido pirúvico pasa a acetaldehído, por la acción de la carboxilasa:



finalmente, el aldehído acético formado reacciona con una nueva molécula de metilglioxal, dando lugar por dismutación a alcohol etílico y ácido pirúvico. Este ácido pirúvico se descompone de nuevo de la manera ya indicada :

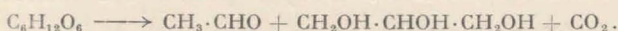


Como la dismutación entre una molécula de metilglioxal y otra de acetaldehído (3) se desarrolla con bastante más intensidad que entre dos moléculas de aquél (1), se producirá únicamente pequeña cantidad de glicerina, determinada por la relación entre ambas velocidades de reacción. Por lo tanto, debe considerarse este metabolismo degradante de la levadura como la elevación de dos

(1) En este lugar nos permitimos mencionar nuestra tesis doctoral: *Estudios sobre el metabolismo animal y vegetal de los hidratos de carbono*. Barcelona, 1932, a nuestro entender, única publicación, en lengua castellana, en que se hallan ampliamente descritos los procesos fermentativos. — N. del T.

tercios de la molécula de azúcar (grado de reducción del aldehído fórmico) al grado de reducción del alcohol, proporcionando el tercio restante, que pasa a anhídrido carbónico, la energía necesaria.

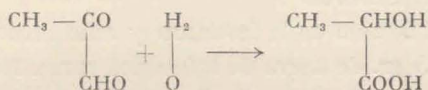
El esquema fermentativo permite, además, reconocer las posibilidades de un curso distinto del metabolismo degradante. Si separamos continuamente el acetaldehído (2) formado por descarboxilación del ácido pirúvico, aquél no podrá figurar en la dismutación conjunta con el metilglixal (3), y éste tendrá que dismutarse consigo mismo apareciendo una abundante cantidad de glicerina (fermentación glicérica por adición de bisulfito, que se combina con el aldehído) (1).



También permite el esquema de la fermentación explicar otro fenómeno. Si a una disolución de azúcar en fermentación se le añade un compuesto aceptor de hidrógeno, podrá éste desempeñar el papel del acetaldehído en la dismutación del metilglixal. El compuesto adicionado, una vez terminada la fermentación, quedará en forma hidrogenada. De esta manera, por reducción fitoquímica, obtiéndose el alcohol tricloretilico a partir del cloral:



En la fermentación láctica bacteriana representada por la igualdad: $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2 C_3H_6O_3$, se forma el ácido láctico por la dismutación interna del metilglixal de la descomposición de la molécula de azúcar (2):



También en el caso de la fermentación butirica se ha demostrado el papel del acetaldehído, como producto intermediario.

A estas reacciones biológicas de los azúcares le precede siempre su esterificación enzimática con el ácido fosfórico. Para más detalles acerca de los llamados cimosfosfatos, véanse tratados especializados.

El metabolismo hidrocarbonado en la célula animal. El producto del metabolismo hidrocarbonado en los animales es el ácido láctico. En los últimos años, debido a las geniales investigaciones de Meyerhoff y Hill sobre las relaciones existentes entre la formación del ácido láctico en el músculo, su paso a glucógeno y el trabajo muscular, se han completado mucho tales conocimientos. El ácido fosfórico desarrolla también un papel muy importante en estos procesos de oxidación y descomposición. Véanse los tratados referentes al tema.

Resumiendo, queremos dejar bien sentado que los hidratos de carbono se encuentran en el punto medio del ciclo metabólico. Preferidos para cubrir las necesidades energéticas del organismo vivo, desempeñan casi exclusivamente el papel de sustancias motoras. Sintéticamente y de modo reversible hállanse unidos, por un lado, con las

(1) Este procedimiento de obtención de la glicerina, descubierto por Neuberg, proporcionó a Alemania durante la guerra una de las primeras materias más necesarias para la fabricación de explosivos. — *N. del T.*

(2) Nosotros, personalmente, en el *K. W. I. für Biochemie*, dirigido por Neuberg, hemos demostrado esta dismutación en las hojas verdes de tilo. (*Biochem. Zeitschr.*, 213-495, 1929) (*Anal. de la R. S. E. de Fis. y Quím.*, 28-371, 1930.)

substancias constructivas, las proteínas, y, por el otro, con las de reserva fácilmente movilizables, las grasas. El esquema de la página siguiente, simplificado, nos demuestra esto de manera bien clara.

Reducción fitoquímica:

Alcohol tricloroetilico, a partir del cloral

300 gr. de sacarosa, en dos litros y medio de agua,
 100 gr. de levadura,
 120 gr. de fosfato disódico cristalizado ($12 \text{ H}_2\text{O}$),
 20 gr. de hidrato de cloral, en 200 c. c. de agua.

Añádanse a la disolución de azúcar una papilla flúida, formada por trituración de la levadura con agua, y el fosfato disódico. Cuando la fermentación se ha desarrollado intensamente, se deja caer gota a gota la disolución de hidrato de cloral, en el transcurso de media hora. A los cuatro días la fermentación ha terminado y el cloral ha desaparecido íntegramente.

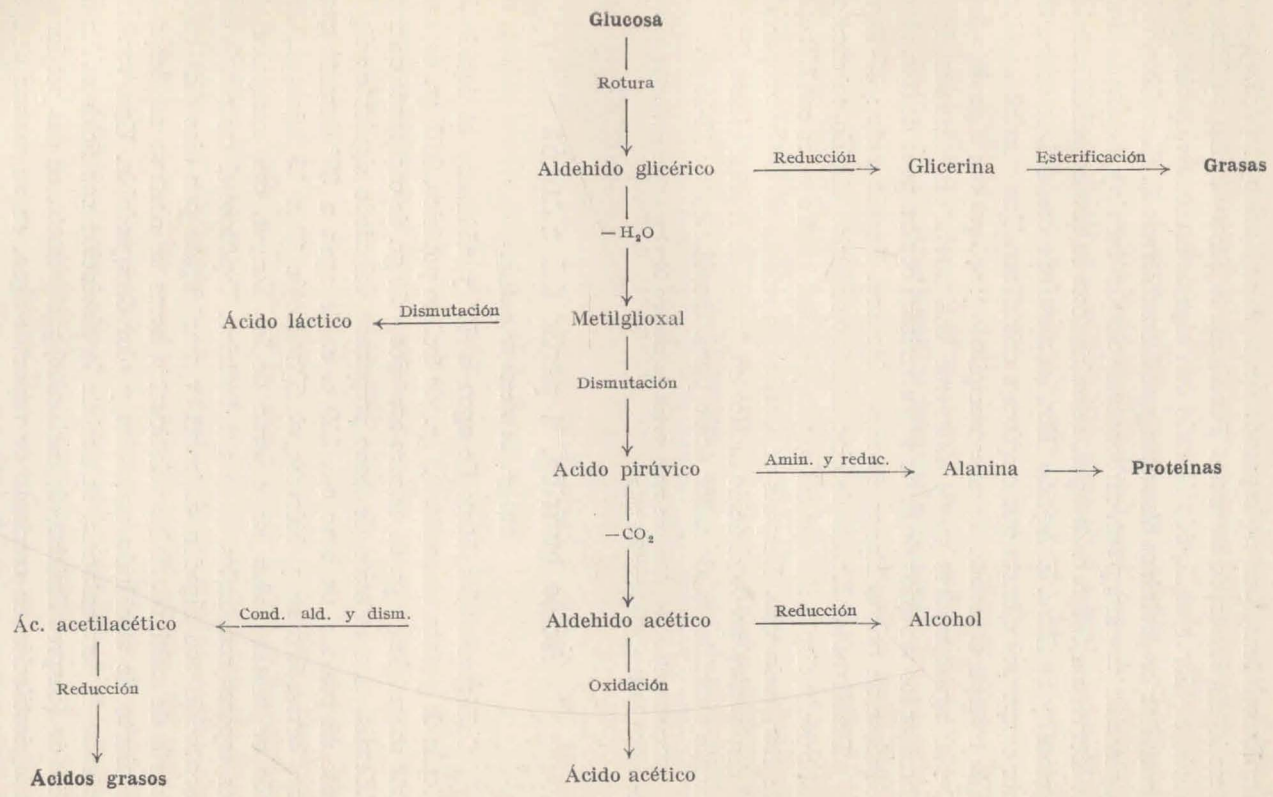
Decántese el líquido de la levadura y adiciónense a la disolución turbia de 10 a 15 gr. de tierra de infusorios para obtener un filtrado claro. Satúrese éste con sal común finamente pulverizada, y extráigase tres veces con 200 c. c. de éter, cada vez. Séquense los líquidos de extracción sobre sulfato sódico, evapórese el éter y fracciónese el residuo en una pequeña columna llena de anillos de Raschig. Entre 90° y 98° destilan 3 gr.; a $100-145^\circ$, 6 gr., y a $148-151^\circ$, de 9-10 gr. Agítense las dos primeras porciones con agua, séquese la capa inferior sobre sulfato sódico y fracciónese de nuevo destilando unos 2-3 gr. entre $148-151^\circ$. Una nueva destilación de las fracciones entre $148-151^\circ$ proporciona 12-13 gr. de alcohol puro.

El alcohol tricloroetilico hierve a 151° y se solidifica al enfriar. Láminas de agradable olor etéreo, que funden a 18° .

Ácido láctico, a partir de la leche

500 c. c. de leche,
 10 c. c. de yoghurt,
 20 gr. de carbonato de cinc,
 50 gr. de sacarosa, en 250 c. c. de agua.

La leche se mezcla con el carbonato de cinc y el yoghurt en un erlenmeyer, se tapona éste con algodón en rama y se deja a la estufa de cultivos (40°) durante ocho a diez días. Agítense frecuentemente



Ácido láctico, a partir de la leche

(cuatro veces al día), y a los seis días, cuando la fermentación se ha desarrollado intensamente (desprendimiento de anhídrido carbónico), añádese la disolución de sacarosa. Terminada la fermentación se filtra al vacío, se hierve el líquido filtrado con algo de carbonato de cinc, para precipitar las proteínas disueltas, y se filtra (filtrado I). El residuo de la aspiración (caseína, grasa, carbonato de cinc inalterado y lactato de cinc) se hierve con 300 c. c. de agua, se enfría (con lo que se solidifican las grasas) y se filtra. El líquido filtrado, mezclado con el I, se concentra por evaporación hasta que empiece a cristalizar. Una vez frío se filtra a la trompa el lactato de cinc precipitado y se lava con algo de agua. De las aguas madres puede obtenerse una nueva cristalización. Para eliminar los vestigios de grasa se pulverizará con un poco de éter, obteniéndose un polvo, blanco de nieve, inodoro. Rendimiento : 35-40 gr.

Disuélvase el lactato de cinc en ácido sulfúrico diluido en exceso; satúrese la disolución con sal común y agítese cuatro veces con 150 c. c. de éter, cada una. Después de secado con sulfato sódico y evaporado el disolvente, queda el ácido láctico en forma de líquido oleoso ligeramente amarillento, de sabor ácido puro. Rendimiento : 12-15 gr.

Experiencia. Adiciónense unas gotas de cloruro férrico a una disolución acuosa de ácido láctico. Coloración roja.

Ácido butírico, a partir del almidón

100 gr. de fécula de patata.

Caliéntense dos litros de agua a 40° y añádanse al líquido la fécula de patata amasada, 0,1 gr. de fosfato potásico, 0,02 gr. de sulfato magnésico, 1 gr. de cloruro amónico y 50 gr. de carbonato cálcico. Además, una infusión de heno preparada del modo siguiente : digiérase un puñado de heno con 250 c. c. de agua a 36° durante cuatro horas, fíltrese y hiérvase el filtrado de 10 a 15 minutos. Con ello se matan todas las esporas de los hongos, con excepción de las esporas resistentes del bacilo butírico. Tapónese el matraz de fermentación con algodón en rama y manténgase por diez días en la estufa de cultivos. A las veinticuatro horas se observa un desprendimiento de anhídrido carbónico y olor desagradable. Una vez terminada la fermentación, se acidula la disolución con ácido sulfúrico diluido (desprendimiento de carbónico) y se somete, en dos porciones, a la destilación en corriente de vapor de agua, en un matraz de tres litros. Los líquidos destilados reunidos (6 litros) se tratan con carbo-

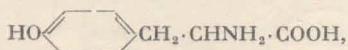
nato cálcico en exceso, se filtran y evaporan. El butirato cálcico se precipita hacia el final y se filtra una vez frío. De las aguas madres se puede obtener aún más sal cálcica, por concentración. Rendimiento, según la actividad de la infusión de heno : 12-20 gr.

Disuélvase la sal cálcica en ácido sulfúrico diluido, satúrese la disolución con sal común y extraígase el ácido butírico, varias veces, con éter. Séquese sobre sulfato sódico, evapórese el éter y purifíquese el ácido butírico por destilación. La porción que pasa a 160-170° (punto de ebullición del ácido butírico : 162-163°) oscila entre 7-9 gr.

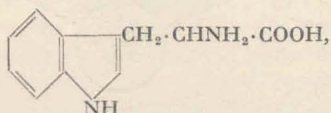
Proteínas y aminoácidos

Hemos expuesto ya los métodos de obtención de los α -aminoácidos, los únicos importantes en biología (glicocola, págs. 26 y 113). Vamos a considerar ahora el papel que desempeñan estos α -aminoácidos como sillares de las proteínas. Por hidrólisis ácida, alcalina, o provocada por los fermentos de proteínas de distintas procedencias se obtienen varios α -aminoácidos, de lo que se deduce que éstos, combinándose en número y cantidades diversas, deben ser importantes componentes de las proteínas.

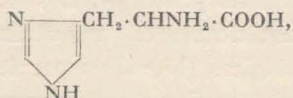
Conócense monoaminoácidos, como la glicocola $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, alanina $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}$, el derivado fenólico tirosina (p-oxifenilalanina)



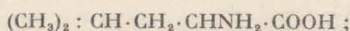
el indólico triptofano (β -indolalanina)



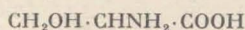
el imidazólico histidina (β -imidazilalanina)



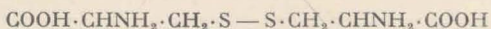
y la leucina (ácido aminoisocaproico)



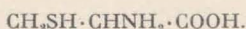
oxiaminoácidos, como la serina (ácido oxiaminopropiónico)



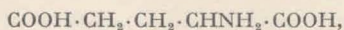
y la cistina (disulfuro)



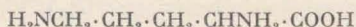
derivada de la tioserina (cisteína)



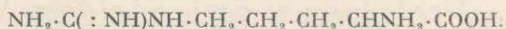
Encuéntranse, además, ácidos aminocarbónicos, como el ácido glutámico (ácido aminoglutárico)



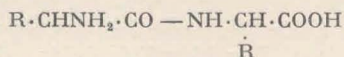
así como ácidos grasos diaminados, como la ornitina (ácido diaminovaleriánico)



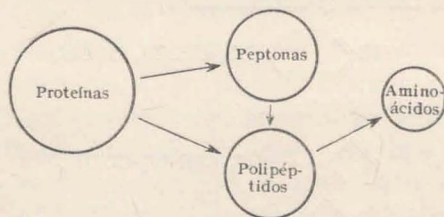
y su derivado la arginina



La unión de los aminoácidos entre sí es de tipo amida, entre el grupo carboxilo de una molécula y el amino de otra (unión péptica) :



Emil Fischer logró en brillantes y extensas investigaciones engarzar, según este tipo de unión, unos aminoácidos a otros, obteniendo cadenas variadas, hasta de 18 términos (polipéptidos). La descomposición hidrolítica de las proteínas da lugar a los aminoácidos, pasando por productos intermedios aislables, las peptonas y los polipéptidos, o tan sólo por estos últimos :

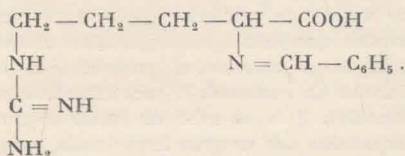


La degradación suave lleva sólo a las peptonas (probablemente mezclas), análogas todavía a las proteínas. Los polipéptidos de elevada molécula obtenidos sintéticamente, muestran en sus propiedades físicas, químicas y biológicas (hidrólisis por fermentos) una analogía muy amplia con las peptonas. Por ello el esquema de unión amídica de los polipéptidos es probable que se encuentre también en las peptonas y en las proteínas naturales. Sin embargo y a pesar de haberse confirmado en los últimos años por análisis röntgenológico este principio de unión, el esquema de formación de las proteínas debe ser plurilateral.

Las futuras investigaciones tienen la difícil misión de demostrar experimentalmente nuevas concatenaciones posibles.

En la parte experimental describimos el aislamiento de algunos aminoácidos: la glicocola, uno de los componentes de muchas proteínas naturales y que se encuentra en abundancia en la cola (gelatina), puede aislarse fácilmente por la difícil solubilidad de su clorhidrato.

La arginina, el más extendido de los aminoácidos, producto de descomposición de todas las proteínas, se obtiene del hidrolisado de gelatina en forma de su derivado bencilidénico (Bergmann), fácilmente cristalizabile y de poca solubilidad, después de haber separado la glicocola en forma de clorhidrato:



Acerca de su importancia fisiológica, véase creatinina, página 226.

El ácido glutámico se halla también muy difundido, y se separa en forma de su sal clorhídrica, difícilmente soluble, sometiendo a hidrólisis ácida la mezcla de proteínas de las semillas de los cereales (gluten).

La cistina es un aminoácido de extraordinaria importancia biológica, por ser componente imprescindible de la alimentación proteica y desempeñar un papel muy importante en los procesos de óxido-reducción (véase el *glutathion de Hopkins*). Obtiene, debido a su poca solubilidad, del líquido resultante de la hidrólisis de las sustancias queratínicas (pelos, uñas, etc.).

A causa del defectuoso conocimiento de la constitución de las proteínas, se dividen atendiendo a sus propiedades físicas, citando aquí dos de los nombres más importantes de la clasificación: albúminas y globulinas.

Las proteínas, como sus constituyentes los α -aminoácidos, son electrólitos anfóteros, formando sales con los ácidos y con las bases. Sus disoluciones son coloidales y poseen las propiedades características de los coloides reversibles. Al quitarles el agua resultan cuerpos sólidos que se disuelven de nuevo en ella coloidalmente. Otro proceso reversible es la salificación de las albúminas por sales alcalinas (pág. 64); el producto que se precipita es nuevamente soluble en agua. De otra manera se comportan las albúminas en la llamada desnaturalización. Por precipitación con sales de metales pesados, o por tratamiento con alcohol, se obtienen sustancias que no son ya solubles coloidalmente (precipitación irreversible).

En esta variedad de posibilidades de reacción está la llave para la comprensión del comportamiento biofísico de las proteínas. Ionización y desionización, imbibición y separación del agua son acciones que se entremezclan en el organismo y sirven de base a los complicados procesos vitales.

Merece además ser mencionada la unión bien extendida de las proteínas con sustancias de distinta estructura (generalmente en forma de compuestos moleculares), denominándose a los cuerpos resultantes grupos prostéticos. Son importantes los

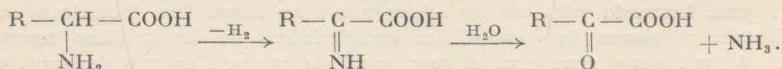
fosfoproteidos (caseína) y la lecitín-albúmina resultante de la unión de la lecitina y de la vitelina componente de la clara de huevo (pág. 231). Los glucoproteidos contienen, unidos a las albúminas, hidratos de carbono o sus derivados, y los nucleoproteidos, ácido nucleínico (página 197). En los cromoproteidos hállese un compuesto coloreado unido a la proteína (por ejemplo, hemoglobina, véase pág. 198).

Bioquímica de las proteínas y de los aminoácidos

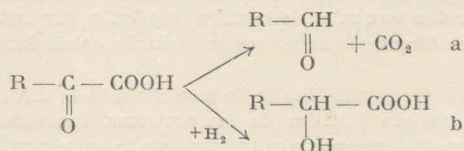
La síntesis de los aminoácidos sencillos tiene lugar, principalmente, en las células vegetales. El organismo animal tiene muy probablemente una limitada capacidad para producir directamente aminoácidos, pudiendo, en cambio, efectuar la de sus proteínas a partir de los aminoácidos sencillos, como se demuestra experimentalmente. El organismo vegetal más inferior posee la propiedad de llevar a cabo estas síntesis elementales, que falta a los organismos animales muy diferenciados, y es, por lo tanto, en último extremo, el productor de las proteínas animales (analogía con los hidratos de carbono). El mecanismo de la síntesis de los aminoácidos es aún desconocido. Sólo se sabe de modo seguro que el azúcar y sus productos de descomposición son de gran importancia para los procesos del metabolismo nitrogenado (véase el esquema de la pág. 215).

Unido a estos procesos vitales encuéntrase un desgaste continuo de las células, cuyo material, ya inservible, es eliminado por el organismo. Para mantener el necesario equilibrio material deberán compensarse continuamente las pérdidas, siendo por ello indispensable la aportación de proteínas, que constituyen la mayor parte de la célula. Las adquiridas por la alimentación son descompuestas por los fermentos en el aparato digestivo, y resintetizadas de nuevo las necesarias al organismo, a partir de sus componentes. El resto, innecesario y superfluo, es descompuesto con liberación de energía. En la degradación por oxidación de los aminoácidos (desaminación) prodúcese, conjuntamente con el amoníaco, un producto libre de nitrógeno, que puede ser empleado de nuevo para fines sintéticos o ser descompuesto totalmente en anhídrido carbónico y agua. El amoníaco, de no encontrar aplicación en síntesis subsiguientes, es convertido en urea en el hígado, evitando su acción nociva, y eliminado por la orina.

Acerca del mecanismo de desaminación como proceso oxidativo, existen hipótesis apoyadas en hechos experimentales. En la fase primera el aminoácido se deshidrogena, y el hidrógeno que se libera es tomado por el oxígeno, o por otras substancias reducibles del organismo (aceptores de hidrógeno):



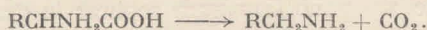
El ácido imínico resultante se hidroliza a cetoácido, que pasa finalmente al aldehído inferior inmediato (a) por desprendimiento de anhídrido carbónico:



Las posibilidades ulteriores de reacción de estos compuestos han sido ya tratadas en los hidratos de carbono. La formación de oxiácidos a partir de los ácidos amini- cos, observada en el metabolismo, no debe atribuirse a la sustitución directa del

grupo amino por el hidroxilo, sino a una reducción conjugada de los cetoácidos (b), para la que el propio proceso de deshidrogenación del aminoácido presta el hidrógeno necesario.

Otra reacción muy importante de tales compuestos es la descarboxilación que los transforma en aminas :



A este proceso deben su formación las aminas biógenas, que pueden ser de gran importancia fisiológica, como las hormonas (adrenalina, tirosina).

Reacciones de las proteínas

Con la disolución proteica descrita en la página 231 se hacen las siguientes reacciones, usando en cada una 5 c. c. :

Precipitaciones irreversibles con disoluciones de tanino y de ácido pícrico, agua de bromo, ácido clorhídrico diluido, ácido acético, cloruro mercúrico y acetato de plomo.

Precipitaciones reversibles por desimbibición (salificación) : a 5 c. c. de disolución se añade un volumen igual de otra saturada de sulfato amónico, con lo que se obtiene una semisaturación de la disolución proteínica, con respecto a la sal. Las **globulinas** se precipitan. Decántese y sátese con sulfato amónico sólido, precipitando las **albúminas**. Ambos precipitados se disuelven de nuevo al añadir agua.

Desnaturalización. Mézclense 5 c. c. de disolución proteínica con 20 c. c. de alcohol absoluto. Decántese para separar el precipitado, que se redisuelve por adición de agua. Sin embargo, esto deja de ocurrir prolongando el contacto del precipitado con la disolución alcohólica. Al hervir una disolución de albúmina, coagúlase ésta más o menos completamente, según el contenido en sales y la concentración en iones hidrógeno de la disolución. El coágulo es insoluble en agua. La coagulación por el calor y la desnaturalización por el alcohol se basan en una desionización (descarga de los iones de las proteínas).

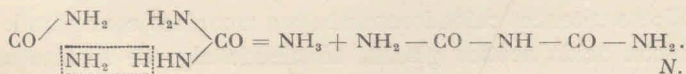
Reacciones coloreadas. Reacción del biuret ⁽¹⁾ : mézclense 2 c. c. de la disolución proteínica con 2 c. c. de sosa cáustica al 10 % y 2 c. c. de sulfato de cobre al 1 %. Prodúcese una coloración violeta característica de la presencia del grupo —NH—CO. Reacción xantoproteica : hiérvanse 2 c. c. de la disolución proteínica con 5 gotas de ácido nítrico concentrado, y alcalinícese con sosa o potasa. Coloración amarilla (nitración del núcleo de la tirosina y formación de sales alcalinas intensamente coloreadas).

Caseína y lactosa, a partir de la leche

500 c. c. de leche fresca.

Dilúyase la leche en un litro de agua destilada y añádanse 3 c. c. de ácido acético glacial. Lávese dos o tres veces, decantando el agua

⁽¹⁾ Se le da este nombre por producirlo también el biuret, substancia resultante de la unión de dos moléculas de urea con desprendimiento de una de amoníaco :



N. del T.

rápida-mente, el precipitado de caseína formado (las aguas filtradas se guardan), fíltrese y tritúrese el residuo en un mortero con la mínima cantidad de hidróxido sódico al 0,1 %, necesaria para solubilizarlo. La disolución debe tener reacción neutra. Fíltrese varias veces a través de un paño fino para separar la grasa no disuelta, hasta que el líquido sea tan sólo débilmente turbio. Acidúlese de nuevo el filtrado con ácido acético, como se dijo al principio; lávese el precipitado y repítase aún otra vez la disolución en álcali y la precipitación con ácido acético. Se guardan juntas todas las aguas de lavado. Prénsese el precipitado para quitarle el agua, tritúrese luego con alcohol en un mortero hasta formación de una pasta, fíltrese a la trompa y lávese con alcohol absoluto. Lávese aún con éter para alejar los últimos vestigios de grasa y séquese al aire, o en desecador en presencia de ácido sulfúrico. La caseína se presenta en forma de un polvo blanco y amorfo. Rendimiento: unos 12 gr.

La lactosa se obtiene de las aguas de loción de la caseína, concentrándolas al baño maría hasta 60 c. c. para coagular la proteína disuelta. Fíltrese, concéntrese hasta 40 c. c. y fíltrese de nuevo. Al líquido filtrado se le añadirá alcohol etílico, hasta que ya no precipite. Fíltrese al vacío y séquese la lactosa, ya pura. Rendimiento: 10-12 gr.

Experiencia. Trátase, de la manera descrita en la página 233, algo de caseína seca con sodio metálico, e invéstiguese la presencia de nitrógeno, azufre y fósforo (oxidación con ácido nítrico y precipitación con molibdato).

I-Cistina, a partir de la queratina

100 gr. de cabellos,

300 c. c. de ácido clorhídrico concentrado (D = 1,19).

Los cabellos, rubios si es posible, después de desengrasados con disolución jabonosa en caliente, se llevan a un matraz redondo de 500 c. c. de capacidad, y se recubren con el ácido clorhídrico. Disuélvase calentando al baño maría, y hiérvanse luego durante seis horas en un embudo de Babo a reflujo, adicionando 20 gr. de carbón animal de buena calidad. Fíltrese la disolución, una vez fría, y concéntrese en vacío hasta aproximadamente la mitad de su volumen, con lo que se elimina la mayor parte del ácido clorhídrico. Neutralícese entonces cuidadosamente con amoníaco concentrado y se acidula con ácido acético glacial, añadiendo algo de acetato sódico

sólido. Abandonado en frío, cristaliza al cabo de un tiempo la l-cistina. Rendimiento: 5-5,5 gr.

Para purificarla, disuélvase la cistina impura en amoníaco al 10 %, decólórese por agitación con carbón animal en frío, fíltrese y precipítese el aminoácido por adición cuidadosa de ácido acético glacial.

Glicocola y d-arginina, a partir de la gelatina ⁽¹⁾

250 gr. de gelatina del comercio (contenido en agua: 16 % aprox.),

55 c. c. de aldehído benzoico (recién destilado),

750 c. c. de ácido clorhídrico concentrado (D = 1,19).

Disuélvase la gelatina agitando en el ácido clorhídrico, déjese durante dos a tres horas a la temperatura ambiente y hiérvase luego seis horas a reflujo. El hidrolizado, de color oscuro, se decolorará con 8-10 gr. de carbón animal y se evaporará al baño maría, en el vacío, a 50-55°, hasta jarabe espeso. Para eliminar el agua lo más completamente posible, trátase dos veces con 120 c. c. de alcohol anhidro cada una, y evapórese en el vacío. Finalmente, pásese el jarabe aún caliente, con 750 c. c. de alcohol absoluto, a un matraz redondo [con refrigerante de reflujo y tubo aductor y hágase llegar, sin refrigeración, una corriente muy rápida de ácido clorhídrico (cuidadosamente seco) hasta saturación. El alcohol comienza a hervir y la disolución es completa, con excepción de las impurezas inorgánicas. Una vez saturado, déjese enfriar a la temperatura ambiente, fíltrese, si es preciso, por un filtro de cristal molido, enfríese a 0° (saturando otra vez con ácido clorhídrico), cébese con unos cristales de clorhidrato del éster de la glicocola y manténgase a 0° durante dos días. La mayor parte de la glicocola se separa en forma de clorhidrato del éster, de agujas largas e incoloras. Fíltrese al vacío, lávese con algo de alcohol absoluto bien frío y luego con éter. Rendimiento: 30-35 gr., de p. f. 143° (corr.).

Si el rendimiento fuese mucho más pequeño se evaporará de nuevo, se tratará otra vez con alcohol y ácido clorhídrico y se guardará a 0°.

Para obtener la arginina se concentrarán al vacío todo lo posible las aguas madres alcohólicas, se disolverá el residuo siruposo en 250 c. c. de agua y se evaporará de nuevo al vacío. Trátase entonces con 750 c. c. de ácido clorhídrico 5 n, y hiérvase a reflujo durante cuatro horas,

⁽¹⁾ Estas instrucciones las debemos a la amistad del Prof. M. BERGMANN (v. también: *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 152, 294, 1926).

para hidrolizar el éster del aminoácido. El ácido clorhídrico se elimina por adición repetida de agua y evaporación al vacío, a 50-55°. Disuélvase el producto resultante en 100 c. c. de agua y añádase lentamente lejía de sosa al 33 %, hasta reacción ligeramente alcalina. Como la temperatura, sobre todo hacia el final, no debe pasar nunca de los 20°, se procurará una buena refrigeración por medio de una mezcla frigorífica. Añádanse aún 25 c. c. de la misma lejía, filtrese, mézclese, agitando, con 55 c. c. de aldehído benzoico puro, con lo que debe formarse una emulsión lechosa, duradera, y déjese durante diez horas en la nevera, al cabo de las cuales la bencilidenoarginina se habrá separado en cristales incoloros (con una molécula de agua de cristalización) reunidos en drusas. Filtrese al vacío, tritúrese bien dos veces con agua fría en un mortero, escúrrase a la trompa de nuevo y lávese con una mezcla de una parte de alcohol y dos de éter. Rendimiento mínimo: 15 gr. de substancia seca. Punto de fusión: 204° (corr.).

La d-arginina libre se obtiene de su compuesto bencilidénico por calefacción en baño maría, durante media hora, con ácido sulfúrico 5 n. El benzaldehído separado se extrae con éter y luego se precipita exactamente el ácido sulfúrico, en frío, por adición de una disolución de hidróxido bórico. Concéntrase al vacío en baño maría, a 35°, el líquido, filtrado del precipitado de sulfato bórico, y purifíquese el residuo por tratamiento con poca agua y precipitación con alcohol absoluto y éter, separándose la arginina en drusas. Punto de fusión: 207-208°. Rendimiento: 90 % del calculado teóricamente, a partir del compuesto bencilidénico.

Ácido glutámico, a partir del gluten

400-500 gr. de harina de trigo.

Amásese la harina con algo de agua para obtener una pasta consistente que se malaxa con la mano al chorro del agua, poniendo una cápsula grande debajo, hasta haber eliminado todo el almidón. Cuando esto se haya logrado, el agua deja de salir turbia, mientras el amasijo se ha endurecido, separándose el agua por prensado, lo más completamente posible. Desmenúcese y caliéntese en un matraz de litro en baño maría, con 300 c. c. de ácido clorhídrico concentrado, hasta disolución. Hiérvase luego durante cinco a seis horas sobre tela metálica a reflujo, dilúyase en su mismo volumen de agua caliente, filtrese a la trompa y lávese con agua caliente el residuo oscuro (humina) hasta que el líquido filtrante salga casi incoloro. Los líquidos filtrados, reunidos, se decoloran por calentamiento con 20 gr. de carbón

animal, en baño maría. Filtrese de nuevo y concéntrese en el vacío en baño maría hasta 150-200 c. c. Satúrese en frío con ácido clorhídrico gaseoso, la disolución concentrada, y déjese un día en la nevera.

Triturando, en frío, en un mortero la mezcla separada de clorhidrato de ácido glutámico y cloruro amónico, con el mismo volumen de alcohol al 96 %, se disuelve el cloruro amónico. Filtrese, lávese con alcohol absoluto enfriado con hielo y séquese sobre plato poroso en un desecador con hidróxido sódico. Rendimiento: 35-40 gr. Para purificarlo, disuélvase el producto bruto en la menor cantidad posible de agua, enfríese con hielo y satúrese con ácido clorhídrico gaseoso. Déjese unas horas en hielo, añádase alcohol frío y filtrense los cristales. Se lavará y se secará como ya se ha descrito. Rendimiento: 16-20 gr. El clorhidrato de ácido glutámico funde a 193-194°.

Para obtener el ácido glutámico libre, disuélvase la sal en la menor cantidad posible de agua y añádanse 5,5 c. c. de disolución normal de sosa por cada gramo de sal. Concéntrese la disolución a pequeño volumen (aproximadamente 75 c. c. por 15-20 gr. de sal) evaporando a 40°-50° a presión reducida, añádanse unos 15-20 c. c. de metanol y déjese cristalizar en la nevera. Filtrese y lávense los cristales con algo de agua fría. El ácido glutámico funde a 212-213°. Rendimiento : 10 gr.

Urea, a partir de la orina

500 c. c. de orina humana.

Concéntrese la orina, hasta mitad de su volumen, por evaporación en una cápsula sobre tela metálica, y luego en baño de agua hasta consistencia de jarabe (vitrina). Déjese enfriar algo, añádanse 150 c. c. de alcohol y agítese durante media hora. Filtrese para separar el precipitado, y evapórese el líquido filtrado en baño maría lo más completamente posible. Una vez frío añádase, agitando, dos veces su volumen de ácido nítrico concentrado, enfriado a 0°. A las dos horas ha terminado la precipitación del nitrato de urea, que puede recogerse en un litro de cristal molido.

Para obtener la urea libre, trátese cuidadosamente en una cápsula de porcelana grande la disolución acuosa (lo más concentrada posible) del nitrato con carbonato bórico, hasta desaparición de la reacción ácida. Filtrese, lávese con poca agua, decolórese, si es preciso, con carbón animal y evapórese a sequedad. El residuo (nitrato bórico y urea) se extrae con alcohol hirviendo. Por filtración y evaporación del

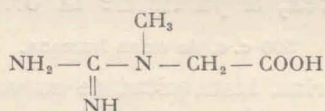
alcohol sepárase la urea en cristales. Si es preciso recrystalícese por concentración de su disolución en alcohol absoluto. El rendimiento oscila según la concentración de la orina empleada. Prismas incoloros que funden a 132°.

Creatina

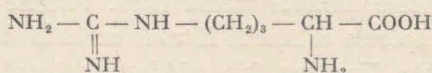
500 gr. de carne magra.

Limpia la carne de grasa, se desmenuza finamente y se digiere con medio litro de agua a 50-60°, agitando de vez en cuando. Filtrese por un paño, trátase el residuo, de manera análoga, con 250 c. c. de agua, filtrese y exprímase. Hiérvanse los líquidos filtrados para coagular las proteínas, y sepárese del líquido frío el coágulo por filtración. Precipítense, las que todavía estén disueltas, con acetato básico de plomo, filtrese, precipítense el plomo con una corriente de ácido sulfhídrico en caliente, filtrese para separar el sulfuro de plomo y concéntrese en baño maría hasta jarabe poco denso. Evaporando al vacío en un desecador con ácido sulfúrico sepárase la creatina en agujas. Cuando la precipitación haya terminado, extiéndanse los cristales parduscos sobre plato poroso y lávense con algo de alcohol. Se recrystalizan en poca agua caliente, con carbón animal. Rendimiento: 1 gr. aproximadamente. La creatina es difícilmente soluble en agua fría y fácil en la caliente.

La creatina

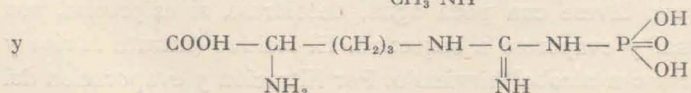
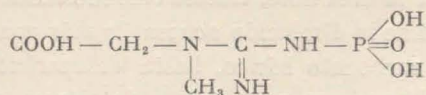


como derivado de la guanidina, está muy probablemente en relación genética con la arginina (pág. 219),



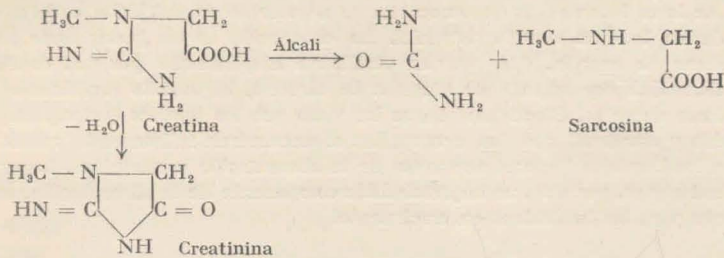
y tiene gran importancia en el metabolismo del músculo en trabajo, donde se encuentra, como la arginina, en forma de éster lábil del ácido fosfórico (fosfágeno) ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ El fosfágeno está constituido por ácido fosfórico y creatina en los vertebrados y ácido fosfórico y arginina en los invertebrados:



N. del T.

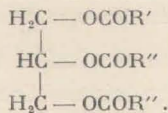
Al tratar del metabolismo hidrocarbonado, ya nos hemos ocupado del papel fisiológico del ácido fosfórico originado por su descomposición (pág. 213). La creatina es eliminada del organismo por la orina en su forma anhidra, la creatinina, y por la acción de los álcalis, en caliente, se descompone en sarcosina (ácido metilaminoacético) y urea :



Grasas y lipoides

Química de las grasas. Las grasas animales y vegetales son los ésteres de los ácidos grasos y del alcohol trivalente, glicerina (triglicéridos). De los ácidos son los más frecuentes los saturados de 16 y 18 átomos de carbono (ácidos palmítico y esteárico) y el no saturado de 18 (ácido oleico). Si este último ácido abunda en la grasa, ésta será líquida a la temperatura ordinaria (aceite). Los aceites de pescados y los aceites secantes (aceite de linaza) contienen ácidos aún menos saturados, con dos y tres dobles enlaces (solidificación de las grasas por hidrogenación catalítica con níquel, Normann).

El análisis químico de las grasas, por saponificación, nos muestra que además de los triglicéridos de los ácidos palmítico, esteárico y oleico, encuéntrase en ellas glicéridos mixtos, en los que los tres grupos hidroxilos de la glicerina van esterificados por distintos ácidos grasos :



Las grasas tienen una gran importancia técnica, como primeras materias de distintas industrias (fabricación de jabones y bujías, solidificación de las grasas, obtención de la margarina).

Biológicamente, son también interesantes como sustancias de reserva animales y vegetales. Producense en el organismo a partir de los azúcares o de sus productos de descomposición, ejerciendo el acetaldehído, seguramente, un papel de intermediario, y quedan formando depósitos fácilmente movilizables (tejido subcutáneo).

Cuando por falta de alimentación o por utilización defectuosa de los alimentos no cubre el organismo sus pérdidas energéticas, recurre a la energía almacenada en forma de grasa. La utilización de ésta tiene lugar previa saponificación enzimática (lipasas), en glicerina y ácidos grasos libres. La glicerina es degradada por oxidación o empleada en procesos sintéticos ulteriores, mientras los ácidos grasos a través de fases intermedias desconocidas, se convierten en anhídrido carbónico y agua, dando toda su energía potencial. La concepción de las grasas como puros aportadores de energía, que podrían sustituirse ampliamente por una cantidad energéticamente equivalente de hidratos de carbono, ha sufrido rectificación en los últimos decenios. Efectivamente, se ha visto que los lipoides (principalmente fosfátidos y esterinas) que las acompañan se encuentran íntimamente relacionados con los llamados factores accesorios de la alimentación o vitaminas. La grasa fresca natural es, por esto, un imprescindible componente de la alimentación, especialmente para los individuos en crecimiento.

Ácidos grasos y glicerina, a partir de las grasas

150 gr. de sebo de ternera,

30 gr. de hidróxido sódico, en 125 c. c. de agua.

El sebo fundido se calienta en baño de agua con 50 c. c. de la lejía ya preparada y 50 c. c. de agua, agitando con frecuencia. Al cabo de una hora se añaden 50 c. c. de lejía y 50 c. c. de agua, y a las dos horas el resto. Hiérvase hasta que una porción se disuelva claramente en agua (si es preciso se añadirá más agua durante la ebullición). Viértase luego en un litro de agua caliente, hiérvase y añádanse en caliente 50 gr. de sal común. Durante la noche se solidifica el jabón, que quedó sobrenadando, y se agujerea con una varilla resistente de vidrio para poder decantar la sosa.

Experiencias. Añádase 1 c. c. de disolución de cloruro cálcico a una disolución acuosa de jabón. Jabón cálcico. Determinación de la dureza del agua.

Investíguese la solubilidad de la grasa y el jabón en agua, alcohol, éter, cloriformo y éter de petróleo. Determinación de los ácidos no saturados del aceite de oliva. Mézclase una disolución del aceite en éter de petróleo, con otra diluída de bromo en el mismo disolvente. Adición de bromo. El índice del iodo nos da una medida para determinar el grado de no saturación del aceite.

Para obtener la glicerina se añadirá ácido clorhídrico diluído a la lejía decantada hasta reacción ácida al Congo, y se concentrará el líquido hasta la tercera parte de su volumen, en una cápsula de porcelana en baño maría. Sepárese la sal común precipitada, por filtración al vacío, una vez frío, y evapórese el líquido resultante a sequedad, en el vacío. El residuo se trata con 100 c. c. de alcohol absoluto, se filtra por un Buchner y en el líquido filtrado se evaporan el alcohol y el agua, calentando en baño de vapor. El residuo, denso, se lleva a un pequeño matraz de Claisen y se calienta a 120° en el vacío, durante media

hora, para evaporar el agua completamente. La glicerina destila a 190-195°, a una presión de 12 mm. Rendimiento : 7-8 gr.

Experiencias. Fúndase algo de bisulfito sódico y añádanse 5 gotas de glicerina. Olor picante a acroleína.

Agítense 3 gotas de glicerina, durante 10 minutos, con 1 c. c. de cloruro de benzoilo y 10 c. c. de una disolución de sosa cáustica al 10 %; decántese, poniendo cuidado en que no se desprendan las gotas de aceite adheridas a las paredes de vidrio, disuélvase este aceite en alcohol, fíltrese en caliente y precipítese con agua. Tribenzoato de glicerina. Punto de fusión : 74-75°.

Para obtener los ácidos grasos libres, disuélvase el jabón, en caliente, en medio litro de agua, y añádase una mezcla de partes iguales de ácido clorhídrico concentrado y de agua, hasta reacción ácida al Congo. Sepárese la capa de ácidos solidificada al enfriarse y fúndase varias veces con agua, al baño maría, agitando bien para eliminar el ácido clorhídrico. Luego de solidificada la mezcla de ácidos, prénsese entre papel de filtro y destílese al vacío. Punto de fusión : 220-225°, a 12 mm. de presión ; 240-245°, a 35 mm. El destilado, aún caliente, se vierte en una cápsula y se deja solidificar. Extiéndase, si es necesario, sobre plato poroso para separar el ácido oleico mezclado. Los ácidos grasos sólidos pueden recrystalizarse en pequeña cantidad de alcohol metílico. El punto de fusión depende de la composición de la mezcla de ácidos palmítico y esteárico, obtenida. Rendimiento : unos 100 gr.

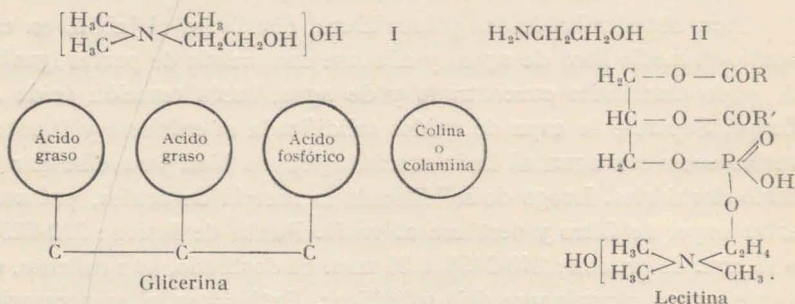
Saponificando el aceite de oliva, obtiéndose una mezcla de ácidos grasos, líquida, de la que pueden obtenerse gran parte de los ácidos grasos sólidos, cristalizados, por disolución en su volumen de éter de petróleo, introducción en una mezcla frigorífica y rápida filtración en un Buchner mantenido bien frío. El tratamiento ulterior ha sido ya indicado.

Química de los lipoides (fosfátidos y esterinas). Reúnense bajo el nombre de lipoides todas aquellas sustancias semejantes a las grasas por sus propiedades físicas (solubilidad). Los más importantes son los fosfátidos y las esterinas.

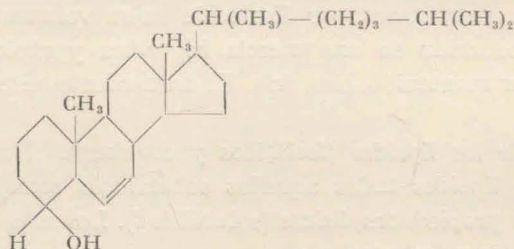
Los fosfátidos, capaces de hinchamiento en agua, y las esterinas, insolubles en ella, desempeñan un interesante papel en los procesos biofísicos que se verifican en las capas superficiales, de los que son los principales constituyentes, de las células animales ; trátase de la entrada de los alimentos y de la salida de los productos de descomposición. La permeabilidad de las paredes celulares influye en estos procesos de manera importante ⁽¹⁾. Para el curso de este proceso es de importancia capital la permeabilidad reversible de dichas capas.

(1) Recordemos en este lugar los estudios básicos de OVERTON y sus colaboradores acerca de la permeabilidad celular y la narcosis. — *N. del T.*

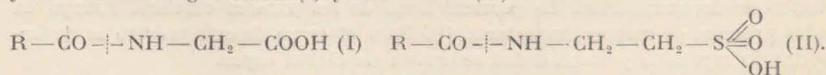
Entre los fosfátidos más interesantes tenemos la lecitina, abundante en diversos órganos indispensables para la vida (cerebro, sustancia nerviosa, hemáties, yema de huevo, etc.) y con la siguiente constitución química: una molécula de glicerina, en la que dos grupos oxhidrilos se hallan esterificados por ácidos grasos (esteárico, palmítico u oleico) y el tercero por el ácido fosfórico, al que se une, a su vez, el grupo alcoholístico de la colina (I) (hidróxido de trimetiloxietil-amonio). En lugar de la molécula de colina puede unirse el alcohol aminoetilico, la colamina (II), obteniéndose entonces la cefalina, compañero constante de la lecitina. Las lecitinas se encuentran frecuentemente unidas a las proteínas (lecitinalbúmina en la yema de huevo, pág. 220).



Las esterinas, tanto la **colesterina** animal como la ergosterina vegetal, que puede ser transformada en vitamina D, antirraquítica, por irradiación ultravioleta (Windaus) son, químicamente, muy próximas a los ácidos biliares y a los glucósidos de la digital, tan importantes farmacológicamente. Es común a todos estos compuestos la formación por condensación de anillos pentagonales y hexagonales hidrogenados, cuyas cadenas laterales son aún, en parte, desconocidas. La colesterina es un alcohol secundario no saturado, cuya fórmula probable, según Wieland y Windaus, es la siguiente (1):



La importancia metabólica de los **ácidos biliares** estriba en la emulsión y solubilización de las grasas por formación de complejos, como condición previa para su reabsorción por el intestino. El más interesante es el ácido cólico, que se encuentra en la bilis unido amidicamente con la glicocola o la taurina, constituyendo los ácidos glicocólico (I) y taurocólico (II):



(1) Acerca de la colesterina y su isómero, la isocolesterina, véase nota de MADINAVEITIA y GONZÁLEZ, *An. S. E. F. y Q.*, tomo 14, pág. 398. — *N. del T.*

Debido al estrecho parentesco químico existente entre los ácidos biliares y las esterinas, su constitución es la de un sistema saturado de anillos condensados, análogo al de la colessterina, habiendo entrado, además, un grupo carboxilo y grupos hidroxilos.

Colesterina y lecitina, a partir de la yema de huevo

Sepárense la clara y la yema de diez huevos frescos de gallina, dividiendo la cáscara en dos mitades por percusión y pasando la yema de una a otra mitad, dejando caer la clara en una vasija. Dilúyanse todas las claras reunidas con diez veces su volumen de agua destilada y agítense bien hasta disolución. Esta filtrada tiene 1 % aproximadamente de proteína y sirve para hacer las reacciones descritas en la página 221.

Colesterina y ácidos grasos. Agítense mecánicamente durante media hora las yemas reunidas con 150 c. c. de acetona; decántese, después de dejar posar la parte no solubilizada, la disolución acetónica amarilla y repítase la agitación con el mismo volumen de nueva acetona. El residuo separado por filtración (un compuesto de adición de la proteína con la lecitina, página 220) se lavará con acetona hasta que el filtrado salga incoloro. Los filtrados amarillos, además de agua y luteína (el colorante de la yema) contienen, principalmente, grasa y colessterina. Séquese la disolución acetónica agitándola con carbonato potásico (en caso de formarse una capa acuosa, tírese) y, decantada, añádanse 50 c. c. de éter de petróleo y dilúyase en un litro de agua destilada. Agítense suavemente en un embudo de decantación, déjese largo tiempo y sepárese la capa acuosa, que contiene las impurezas solubles en agua.

Séquese la capa de éter de petróleo con carbonato potásico, evapórese el disolvente, disuélvase el residuo (grasa y colessterina) en 100 c. c. de alcohol metílico y añádase una disolución de 3 gr. de hidróxido potásico en 10 c. c. de agua. Saponifíquese, hirviendo durante dos horas a reflujo, y viértase en un litro de agua destilada, con lo que se separa en su mayor parte la colessterina. Decántese casi completamente la disolución acuosa de jabón (que se guardará para la obtención de los ácidos grasos) y extráigase la colessterina con éter. Evaporando éste, disolviendo el residuo en 5-10 c. c. de alcohol metílico caliente y dejando enfriar lentamente, depositase la colessterina en hermosas agujas incoloras, que por lavado, sobre plato poroso, con alcohol metílico frío, se libran de aguas madres. Punto de fusión: 145°.

Acidúlese la lejía de saponificación con ácido clorhídrico diluido, fíltrese al vacío la masa separada (deleznable y amarilla) y purifíquese por fusión repetida en agua hirviendo. La masa blanda resultante se disolverá en 30 c. c. de éter de petróleo

y se secará con sulfato sódico. Introduciendo en una mezcla frigorífica el líquido filtrado, sepáranse los ácidos grasos sólidos, mientras la substancia colorante y los ácidos no saturados continúan en disolución. Por filtración a la trompa, recristalización en 30 c. c. de alcohol metílico e introducción en una mezcla frigorífica, se obtienen los ácidos grasos sólidos en forma de cristales incoloros.

Lecitina. Séquese el residuo de la extracción con acetona (lecitinalbúmina) y descompóngase luego por extracción en un Soxhlet con alcohol metílico hirviente (véase pág. 31), hasta que una muestra del líquido caliente de extracción no se enturbie al adicionarle dos veces su volumen de acetona. El componente proteínico se lava con éter y se seca. La disolución en alcohol metílico filtrada, transparente, se concentra hasta unos 30 c. c. en el vacío y se precipita con 300 c. c. de acetona. El precipitado floculoso del compuesto de lecitina y acetona, insoluble en ésta, se deposita bien después de alguna agitación. Filtrese, lávese con acetona y llévase a una capsulita introducida en un desecador al vacío, conteniendo ácido sulfúrico. El precipitado se transforma al poco tiempo en una masa cerosa y transparente. Este producto no es unitario, sino que consta de dos componentes: lecitina y cefalina.

Su separación puede obtenerse por disolución en 10 c. c. de éter y precipitación con 100 c. c. de alcohol absoluto. Por introducción en una mezcla frigorífica sepárase la cefalina, insoluble en alcohol, que luego de filtrada, lavada con éste y seca, forma un polvo incoloro. La lecitina se precipitará del filtrado alcohólico, concentrado a 20 c. c., por adición de 100 c. c. de acetona y se tratará luego de la manera ya indicada.

Ruptura de la lecitina. Disuélvase la mezcla de lecitinas en 30 c. c. de alcohol metílico caliente, y añádase una disolución, también caliente, de 2,5 gr. de hidróxido bórico en 50 c. c. de alcohol metílico. La saponificación comienza en seguida y se termina por calefacción al baño maría, durante media hora. Para separar el exceso de hidróxido se hace pasar por la suspensión del jabón de barita, insoluble, una corriente de anhídrido carbónico. Filtrese, lávese con alcohol metílico y concéntrese el líquido filtrado hasta unos centímetros cúbicos. Sepárase la glicerina precipitando las bases (mucha colina y muy poca colamina) en forma de picratos, por adición de una disolución etérea, saturada, de ácido pícrico. Recristalizando en un pequeño volumen de alcohol caliente, obtiéndose el picrato de colina en bellas agujas.

Descomponiendo el jabón de barita con ácido clorhídrico diluido, obtiéndose una mezcla de ácidos grasos, que pueden ser tratados de la manera ya indicada.

Experiencias. Disuélvase algo de lecitina en poco éter y viértase la disolución etérea obtenida en 25 c. c. de agua. Elimínese el éter por evaporación y añádase, hirviendo siempre, potasa o sosa cáustica concentrada. Investíguese la trimetilamina resultante de la descomposición de la colina (olor, papel de cúrcuma).

Mézclense en un tubito de vidrio unos decigramos de lecitina con un pedacito de sodio del tamaño de un guisante y déjese caer en agua el tubo aún caliente (¡ precaución !). Oxidación con ácido nítrico diluído. Demostración del ácido fosfórico con molibdato amónico.

Ácido cólico, a partir de la bilis

1 litro de bilis fresca de ternera,
100 gr. de hidróxido potásico.

La bilis y la potasa cáustica se calentarán durante dieciocho horas en un matraz redondo de Jena, grande, provisto de refrigerante de reflujo. Una vez fría la mezcla, se verterá en un vaso de precipitados y se añadirá, agitando, ácido clorhídrico (una parte de ácido concentrado, dos partes de agua) hasta reacción ácida al Congo. Precipítanse los ácidos biliares y la biliverdina (colorante de la bilis), que cristalizan después de veinticuatro horas de reposo. Sepárense los ácidos brutos, tritúrense con agua en un mortero y filtrense en un Buchner. Séquese en desecador de vacío con ácido sulfúrico concentrado, hasta que una muestra se deje pulverizar finamente.

Pásese el producto bruto a un Erlenmeyer y añádase dos tercios de su peso de alcohol absoluto; a los dos días se habrá separado el ácido cólico, en forma de su producto de adición con el alcohol, cristalino. Escúrrase muy bien a la trompa y lávese con alcohol absoluto hasta que el líquido de lavado salga verde claro (rendimiento: 70 % del precipitado bruto). Para purificarlo más, hiérvase el producto de adición cristalino con su peso de alcohol al 96 % durante un cuarto de hora, a reflujo, y déjese toda la noche. Escúrrase a la trompa enérgicamente y recristalicese el ácido, casi incoloro, en alcohol al 96 %, hirviendo. Al enfriarse se separan cristales puros de ácido cólico, que funden a 196°. Rendimiento: 25 gr., aproximadamente.

Preparados catalíticos ⁽¹⁾

La substancia o substancias que se usan en estos preparados se hacen llegar de un modo continuo y a una temperatura a propósito al catalizador. Antes de empezar la operación hay que buscar, por ensayos previos de rendimiento, las condiciones óptimas de la reacción.

(1) Véase *Zeitschrift für angew. Ch.*, n.º 42, 40 (1929).

Los ejemplos que exponemos han sido elegidos de manera que puedan realizarse con los medios corrientes de laboratorio. Además de un horno eléctrico provisto de resistencias intercalables, y de un amperímetro, necesitase un milivoltímetro con un termoelemento.

Aparato (figura 46)

La longitud del horno eléctrico es de 50-70 cm.; el tubo con la espiral de calentamiento va rodeado de un manguito aislante de tierra de infusorios. Para temperaturas de hasta 500° se usan tubos de hierro, y para las superiores de «masa de Pitágoras» (hasta 1750°) o de porcelana no vidriada, de 2,5 cm. de luz. El arrollado es de

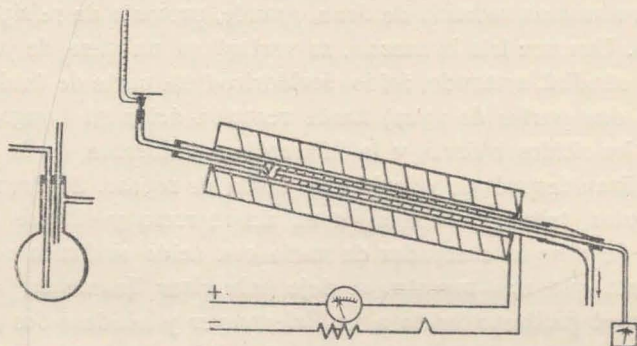


FIG. 46

cinta o hilo de cromo-níquel y está dispuesto de tal forma que con una corriente de 3-4 amperios (110 voltios y carga completa) la temperatura puede llegar a 500° , y con 6-8 amperios hasta $500-800^{\circ}$. El mantenimiento de tales hornos ⁽¹⁾ es barato, si bien su calefacción a la temperatura deseada necesita cierto tiempo, debido a la reducida intensidad de corriente.

Si los medios de que se dispone son limitados, puede construirse uno mismo el horno, de la siguiente manera: recúbrase dos o tres veces con papel de asbesto, delgado y húmedo, un tubo de hierro, o cerámica, de 60-70 cm. de longitud, cuidando de que queden unos 5 cm. libres en cada extremo. El hilo o la cinta que ha de servir de resistencia, se arrollará de manera que las espiras sean más apretadas en

(1) Pueden adquirirse del Sr. Kirchenbauer, techn. Sekr., Phys.-chem. Institut der techn. Hochschule Karlsruhe. Precio de un horno con tubo de hierro: 70 marcos, aproximadamente. Con tubo de material refractario: 90 marcos. Termoelemento (níquel-cromo-níquel): 4-5 marcos.

los extremos del tubo que en el centro, para obtener una irradiación más uniforme del calor. Tensando moderadamente el hilo al arrollarlo se logra que, aún después de seco el amianto, queden las espiras en su sitio.

Los dos extremos de la espiral se reforzarán doblando y arrollando sobre sí mismo el alambre, o mejor soldándolo a un hilo de cobre a propósito. El conjunto se protege con unas capas de papel de asbesto húmedo y luego con otra más gruesa de cartón amianto, flexibilizado por humedecimiento ligero. El cartón se sujeta con lazadas de hilo de latón, o con abrazaderas del mismo metal.

Para el arrollado de un horno de 60 cm. de longitud y 3 cm. de diámetro exterior precisarse, aproximadamente, unos 15 m. de hilo. Para obtener con una tensión de 110 voltios una intensidad de corriente de 6-8 amperios (correspondiente a una temperatura de 500-800°) se necesita una resistencia de unos 16 ohmios, o sea, de 1,06 ohmios por metro de hilo. Esto corresponde, empleando los hilos de resistencia de la casa C. Kuhbier & Shon, Dahlerbrück, Westfalen (Cekas-Material), a un diámetro del hilo de 1,2 mm., aproximadamente. Con una carga de 3-4 amperios, para 500°, el diámetro del hilo debe ser de 0,85 mm.

El horno se secará completamente y su superficie puede hacerse lisa y más duradera, recubriéndola con una disolución de vidrio soluble, cuidando de que no llegue hasta el enrollado. Las irregularidades, aristas y fisuras de la cubierta de asbesto se disimulan con una pasta espesa de vidrio soluble y papel de asbesto.

La primera calefacción será suave y lenta. El horno se sujeta al soporte mediante unas pinzas de refrigerante, o se apoya en un caballete construido fácilmente con cinta de hierro. Para temperaturas bajas basta con este aislamiento; pero para las superiores debe recubrirse el horno con una capa aislante de «Diatomit. stein» ⁽¹⁾ cortada convenientemente.

La regulación de la temperatura se logra por la introducción de resistencias en el circuito, afinando con un reóstato con cursor. En el circuito se encuentra también un amperímetro sencillo (fig. 46).

Como cámara catalítica se usa un tubo de vidrio o de hierro de 2 cm. de diámetro, que se introduce en el horno de manera que sus dos extremos sobresalgan unos 10-15 cm., cerrándolos con tapones de corcho o de goma. Si se emplea el tubo de hierro, sus dos extremos salientes se refrigerarán con serpentines de plomo por los que pase agua. Toda la longitud del tubo que queda dentro del horno se llena

(1) De la casa Grünzweig y Hartmann, Ludwigshafen a Rh.

de catalizador, sujetando en los extremos con asbesto o lana de vidrio. En el eje del tubo hay otro estrecho, cerrado por un extremo, de vidrio duro, que alcanza toda la parte llena con el catalizador (figura 46). En su interior puede deslizarse el termoelemento permitiendo medir la temperatura en cualquier parte activa del tubo.

Determinación de la temperatura

Esta determinación se lleva a cabo con termoelementos que puede construirse uno mismo fácilmente, por combinación de hilos metálicos adecuados (hierro-constantan, cobre-constantan, níquel-cromo-níquel, etc.). Los hilos se aíslan entre sí pasando uno de ellos por un capilar de cuarzo. Para nuestro objeto basta con un milivoltímetro, para medir la fuerza electromotriz desarrollada, que es de un uso más general que un milivoltímetro con escala en grados, adecuada sólo a un determinado par. La diferencia de tensión medida, corresponde a la diferencia de temperatura entre el lugar de la soldadura y el conmutador (temperatura de la habitación). Para determinaciones exactas, las dos uniones del milivoltímetro con los hilos del termoelemento deben tener una temperatura constante conocida, que acostumbra a ser la del hielo fundente con que puede rodeárselos. La verdadera temperatura de la soldadura se obtiene sumando la de la habitación al valor hallado.

La comprobación del termoelemento por interpolación gráfica, es tan sólo necesaria en las determinaciones exactas. (V. Ostwald-Luther: *Physiko-Chemische Messungen*.) Para nosotros es suficiente la comprobación, por comparación con sustancias de puntos de ebullición y fusión conocidos. La relación existente entre la temperatura y el número de milivoltios leídos, se representa gráficamente teniendo en cuenta lo expuesto acerca de las diferencias de temperatura.

Para llevar a cabo la comprobación, se introducirá el termoelemento con su manguito protector en un tubo de ensayo (calentado con pantalla protectora de asbesto contra el sobrecalentamiento) de tal modo, que sin tocar las paredes, la soldadura se encuentre en el vapor o en la masa fundida de la sustancia empleada. Con una manipulación cuidadosa, la desviación del milivoltímetro permanece constante.

Como sustancias de control pueden emplearse :

	Temperatura
Agua	100°
Anilina	184°
Difenilamina.	302°
Mercurio	357°
Azufre.	444,7°
Nitrato bórico.	593°

Obteniéndose, por ejemplo, las siguientes lecturas :

	Temperatura	Milivoltios
Agua	100°	2,1
Anilina	184°	4,2
Antraceno	351°	8,8
Azufre	444,7°	11,0
Nitrato bórico	593°	14,1

Como las determinaciones se llevaron a cabo a la temperatura de la habitación (20°), los valores de tensión encontrados expresan, en el mismo orden, las siguientes diferencias de temperatura : 80°, 164°, 331°, 424°, 573°. A base de estos valores dibujaremos la curva de contraste o comprobación, casi una recta (fig. 47), de la que se deduce fácilmente la temperatura correspondiente a la cantidad de milivoltios leída. Estos valores deben corregirse obteniendo la verdadera temperatura de la soldadura, por adición de la temperatura ambiente, que rodea al milivoltímetro.

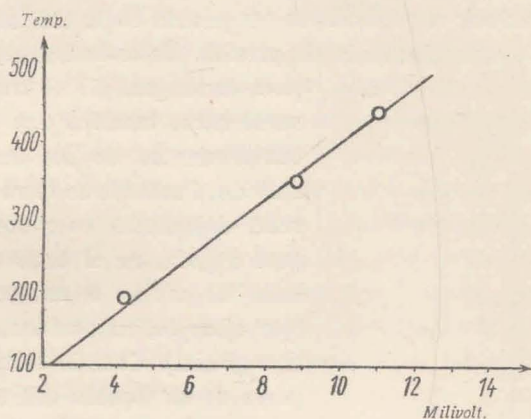


Fig. 47

La determinación de la temperatura al regular el horno, se efectuará en la zona media (señálese la posición del termoelemento con un trocito de tubo de goma deslizable). El lugar en que deberá medirse la temperatura en una reacción depende de su naturaleza. En las reacciones endotérmicas encuéntrase la mayor temperatura en la zona media, en la que deberán llevarse a cabo las determinaciones. En las exotérmicas se forma una zona de reacción en el punto en que entran en contacto los reactivos con el catalizador, con temperatura frecuentemente bastante superior a la media dominante en el horno. En tal caso, la determinación se efectuará en la zona de reacción, pues de otro modo no se obtienen resultados reproducibles. El carácter de una reacción desconocida se reconoce en seguida, determinando

las variaciones de temperatura a lo largo del catalizador, lo que se obtiene por deslizamiento lento de la soldadura del termoelemento en el tubo protector, y observación de las posibles oscilaciones de tensión.

Introducción de los reactivos y extracción de los productos de la reacción

Para facilitar el control de la reacción, los reactivos deberán ser llevados sobre el catalizador, durante la experiencia, en una concentración constante.

Los gases se toman de los obuses o gasómetros, y el aire, por producción de una depresión en el interior del aparato. La velocidad de la corriente se regula por contadores, instrumentos que permiten deducir el volumen de gas pasado en la unidad de tiempo, por lectura de una diferencia de presión. Estos instrumentos deben contrastarse para cada gas. Si se trata de líquidos, deberá mantenerse también una velocidad de paso constante, dentro de los límites de exactitud del método. Para ello se introducen mediante una bureta, dejándolos caer con velocidad constante, gota a gota, en el tubo de reacción, encima de lana de vidrio o asbesto, donde se evaporan (por ejemplo, en acetona, a partir del ácido acético glacial). Cuando se trate de mezclar los vapores de un líquido con un gas (por ejemplo, en la obtención de anilina, a partir de nitrobenzeno e hidrógeno) se deja caer el líquido gota a gota en un matracito con algo de lana de vidrio, calentado en un baño de aceite a una temperatura 30-40° por encima de la de ebullición. La corriente del gas se carga entonces de vapor del líquido, arrastrándolo al tubo de reacción (fig. 46).

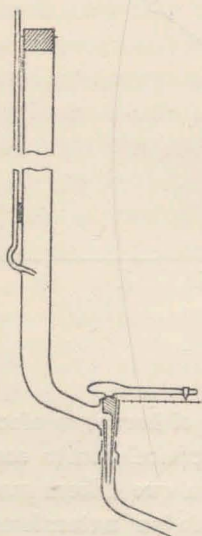


FIG. 48

Se recomienda la siguiente bureta ⁽¹⁾ para obtener una velocidad constante de entrada del líquido: una bureta con un tapón de goma, con un tubito de vidrio soldado a unos 15 cm. del pico y que funciona según el principio del frasco de Mariotte. Este tubito se prolonga por el exterior de la bureta, apoyado en ella con cojinetes de corcho y sujetado con alambre o hilo (fig. 48). A medida que el líquido va fluyendo por la

⁽¹⁾ Esta bureta puede obtenerse de la casa Dr. Bender & Dr. Hobein, Munich.

bureta, entra en ella aire por el tubito lateral. La presión hidrostática, determinante de la velocidad de salida, permanece constante hasta que el líquido de la bureta llega al nivel de la boca interior del tubito. Es necesario tener en cuenta que tan sólo se logrará una velocidad constante cuando el tubo lateral esté absolutamente lleno de aire. Recomiéndase el empleo de una bureta recta para pinza metálica, de 25 c. c. de capacidad, a la que se da, soldándole un tubo de vidrio del mismo diámetro, la longitud de una de 50 c. c. y se provee de una llave de vidrio. El tubito lateral se soldará en la parte inferior no graduada. Para poder regular más finamente la velocidad de salida del líquido, se prolongará la cabeza de la llave de la bureta por un lado y se le fijará un indicador de hojalata que pueda deslizarse sobre un sector graduado de cartón fuerte sólidamente sujeto a la bureta con alambre y corcho (fig. 48 a). La regulación del número de gotas se facilita grandemente haciendo una muesca lateral al taladro de la llave.

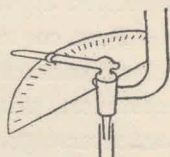


FIG. 48 a

Si los productos de la reacción son gaseosos, se recogerán en una probeta de agitación, invertida, como la que se usa en la hidrogenación catalítica (gasómetro para el hidrógeno) (fig. 38 a). Una parte alícuota de los gases es luego analizada. Si los productos son líquidos, se condensarán sus vapores mediante un refrigerante, o se recogerán en frascos lavadores con disolventes adecuados. Los análisis se efectuarán, con métodos adecuados a cada caso.

Control de la reacción

Partiendo de la velocidad de corriente (relativa) conocida, se calcula la cantidad de reactivos usada, y por el análisis de una parte alícuota de los productos de la reacción, se encuentra su rendimiento porcentual. Variando la velocidad de la corriente y la temperatura, se obtendrá un distinto rendimiento, de tal manera que, en un sistema de coordenadas, puede representarse bien claramente la interdependencia de los valores hallados. Como ejes de coordenadas se elegirán el rendimiento y la temperatura, o el rendimiento y la velocidad de corriente absoluta.

Por esta última se entiende la cantidad de substancia que pasa por la unidad de superficie de la sección normal en la unidad de tiempo, representada por el cociente

$$\frac{\text{Cantidad que ha pasado en gramos (o en centímetros cúbicos)}}{\text{Sección transversal, en cm.}^2 \times \text{Duración de la reacción, en segundos}}$$

Si en dos tubos de diámetro distinto es igual la velocidad de corriente absoluta, serán distintas las velocidades relativas medidas. Por lo tanto, para poder comparar los resultados obtenidos con distintos aparatos y hacer cálculos con otras unidades, se deberá calcular la velocidad de corriente absoluta, referida a la unidad de sección transversal. Vemos, pues, que en cada operación será necesario anotar la sección del tubo y también la longitud de la capa catalizadora.

Para controlar la reacción es necesario conocer su balance total, determinando analíticamente los productos resultantes lo mismo que las sustancias primas que pasaron inalteradas. Para fines didácticos basta contentarse generalmente con determinar la cantidad de producto a obtener.

Elección de las condiciones de reacción

Si se trabaja en un ejemplo aún desconocido, se empezará por buscar la temperatura en que, a una pequeña y constante velocidad de sustancia, comienza la reacción, y luego, con la misma velocidad, se investigará la temperatura óptima, que se mantendrá constante en las ulteriores determinaciones; en éstas se variará, en cambio, sistemáticamente, la velocidad de reacción hasta encontrar también la óptima. Cuando esto se haya logrado, se podrá proceder ya a la preparación del producto. Al variar en una experiencia cualquiera de las condiciones de trabajo, se dejarán transcurrir 15-30 minutos sin recoger el producto de reacción, con objeto de obtener el equilibrio en todas las porciones del aparato.

Otros factores que también se pueden modificar son: la clase del catalizador, la longitud de su capa y las relaciones en la mezcla de los componentes, al tratarse de reacciones con diversos reactivos.

Añadamos aún que la obtención de un preparado catalítico, variando dos de los factores e incluido el montaje del aparato, no necesita más tiempo que el requerido para cualquier preparado a base de datos de la literatura, de mediana dificultad ⁽¹⁾.

Ejemplos

A continuación damos con todo detalle un ejemplo, y en los demás tan sólo indicaciones acerca de la temperatura, catalizador y métodos analíticos. Su adaptación particular debe correr a cargo del practicante.

⁽¹⁾ Acerca de los preparados catalíticos, véase la obra del P. VITORIA, *La catálisis química*, y los numerosísimos trabajos de la escuela del Prof. ROCASOLANO. N. del T.

Acetona, por descomposición catalítica del ácido acético glacial. D. R. P. 435 347

La obtención de acetona haciendo pasar por un catalizador vapores de ácido acético, es conocida. Como catalizadores se usan metales finamente divididos; por ejemplo, pueden usarse el polvo de cinc, el cadmio, el aluminio, el hierro y el plomo, muy divididos, a una temperatura de 250-280°. Incluso el carbonato cálcico precipitado ha sido recomendado como catalizador (Sabatier: *La catálisis en la Química orgánica*, 1914). Sin embargo, estas sustancias, finamente divididas, tienen el inconveniente de dificultar el paso regular de grandes cantidades de gases y vapores, y facilitar la descomposición secundaria del ácido acético en metano y anhídrido carbónico. El hierro, groseramente pulverizado, origina el paso del ácido acético a acetona, a una temperatura de 350-450°, especialmente usando ácido acético concentrado, y su empleo representa una importante simplificación respecto a los catalizadores preparados de manera especial.

Modo de efectuar la reacción y métodos analíticos. La reacción se llevará a cabo en un tubo de hierro de 80 cm. de longitud y 2 cm. de luz, con los extremos refrigerados (pág. 235), y como catalizador se emplearán limaduras de hierro, dispuestas en una capa de 50 cm. de longitud (previamente desengrasadas con éter, atacadas con ácido clorhídrico concentrado, lavadas con agua destilada y secas). Enciéndase el horno, y, cuando se haya logrado la temperatura deseada, déjese entrar ácido acético en el tubo, a una velocidad constante. Espérese a que se establezca equilibrio y condénsense los productos de reacción en un pequeño refrigerante, que va a parar a un vaso de precipitados con agua. Déjese reaccionar durante unos minutos (tres a cinco), llévase el contenido del vaso de precipitados a un matraz aforado, complétese el volumen y determínese, en partes alícuotas, el ácido acético no alterado y la acetona formada. Las cantidades de ácido acético se obtienen valorando con una disolución de sosa o potasa $\frac{1}{5}$, con fenoltaleína como indicador (hasta el primer viraje). Con este dato y con la cantidad de ácido acético introducido, calcúlese por diferencia la cantidad de ácido que ha reaccionado. La acetona formada se determina por reacción de una parte alícuota del líquido con disolución, aproximadamente $\frac{1}{5}$, de clorhidrato de hidroxilamina, neutralizada respecto del anaranjado de metilo ⁽¹⁾ (déjese durante un cuarto de hora agitando varias veces), y valora-

(¹) El color de la disolución así obtenida sirve luego como término de comparación en las valoraciones subsiguientes. Si la mezcla de la reacción estuviese coloreada por compuestos de hierro, se destilaría para purificarla. El residuo se trata con 50 c. c. de agua y se destila de nuevo. Júntanse ambos destilados y se analizan.

ción del ácido clorhídrico puesto en libertad, con lejía de sosa $n/5$, empleando como indicador el mismo indicador. La presencia de ácido acético fuertemente diluído no influye ni altera la determinación de la acetona.

Determinación de la temperatura óptima. Déjese pasar, por ejemplo, el ácido acético sobre el catalizador a una velocidad absoluta constante (S) de $S \times 10^4 = 30,0$ c. c. y a una temperatura de 450° - 600° , y anótense en una tabla los rendimientos obtenidos para cada temperatura :

TABLA I

Temperatura en grados centígrados	% de ácido acético que se ha transformado	Rendimiento en acetona, referido al ácido acético transformado
450	92,0	66,6
470	—	73,5
490	93,2	77,2
500	94,1	80,1
510	—	80,6
530	96,6	86,3
550	96,8	81,2
570	95,4	71,0
600	90,8	57,9

Puede también construirse una gráfica, usando como coordenadas la temperatura y el rendimiento en acetona, y la temperatura y el ácido acético que ha reaccionado (fig. 49).

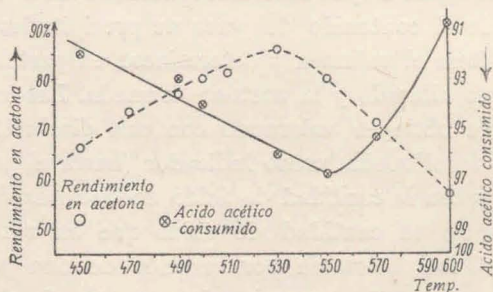


FIG. 49

Determinación de la velocidad de corriente óptima. De la primera serie de experiencias se deduce que el óptimo de temperatura se encuentra entre 520 - 540° , y, por lo tanto, en la segunda serie debemos movernos siempre entre estos límites de temperatura. Variando la

velocidad de corriente de $S \times 10^4 = 5,1 - 30,0$ c. c. dentro de los límites de la temperatura óptima, se obtienen valores como los de la Tabla II.

TABLA II

N.º	Temperatura media	Velocidad relativa media		Velocidad absoluta media $S \times 10^4$	Ácido acético introducido	Duración de la experiencia		Ácido acético gastado		Rendimiento teórico en acetona	Rendimiento obtenido en acetona	
	°C.	c. c./5'	c. c.	mgr.	Min.	mgr.	mgr.	%	mgr.	mgr.	% del teórico	
I	535	0,48	5,1	507,4	5,0	10,6	496,8	97,9	240,1	98,6	40,8	
II	543	1,03	10,9	539,0	2,5	8,4	530,6	98,4	256,5	86,7	33,8	
III	537	1,47	15,6	623,6	2,0	12,9	610,7	97,9	294,3	129,4	44,0	
IV	531	1,97	20,9	623,6	1,5	21,3	602,3	96,6	291,1	174,2	59,8	
V	530	2,57	27,3	539,0	1,0	38,0	501,0	93,0	242,1	172,0	71,0	
VI	540	2,94	31,2	613,1	1,0	47,1	566,0	92,3	273,6	233,9	85,5	
VII	539	2,92	30,1	111,8 · 10 ³	180	—	—	—	54 · 10 ³	48 · 10 ³	88,9	

La experiencia n.º VII nos muestra el resultado de la obtención de la acetona en las condiciones óptimas: $V = S \times 10^4 = 30,1$ c. c. y $t = 539^\circ$. La gráfica adjunta ha sido construída usando como coordenadas: velocidad de corriente = $S \times 10^4$ y rendimiento en acetona; y velocidad de corriente = $S \times 10^4$ y ácido acético gastado (figura 50). De la mezcla de ácido acético, acetona y agua, se obtiene la acetona pura por adición de carbonato potásico. El ácido acético es neutralizado, y la acetona que sobrenada se trata de nuevo con carbonato potásico y se rectifica.

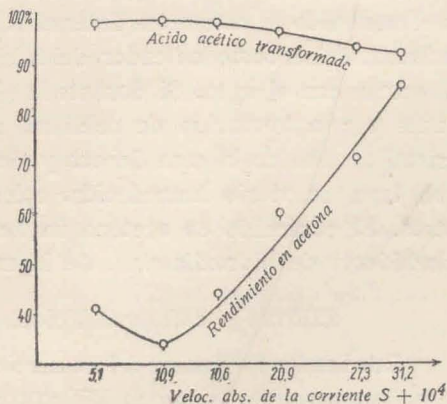


FIG. 50

Otros ejemplos de preparados catalíticos

Esterificación en la fase gaseosa : D. R. P. 434 279
(C. 1926. II. 2493)

Catalizador según D. R. P. 371 691, por carbonización de una mezcla, en pesos iguales, de virutas de madera y ácido fosfórico (D = 1, 3), en corriente de nitrógeno.

Rendimiento, con una mezcla molar, de alcohol y de ácido :

	Temperatura óptima	Rendimiento
Éster etilacético.	125°	91 %
Éster metilacético.....	140°	94 %
Éster isoamilopropiónico.	175°	hasta 75 %

Parte analítica : El proceso de la reacción se sigue por valoración, con disolución normal de sosa o de potasa, del ácido que no ha reaccionado, empleando como indicador la fenoltaleína. Como es natural, en la mezcla de ácido y éster puede también determinarse el contenido en este último, neutralizando cuidadosamente el ácido en frío, con carbonato sódico (indicador), hirviendo con sosa normal y valorando la sosa en exceso.

Cetenas, por desprendimiento de metano de la acetona

Catalizador : Trocitos de arcilla o gel silícico, del comercio.
Temperatura óptima : 650°.

Parte analítica : Los productos de la reacción se recogen en agua, y el contenido en cetenas se determina por valoración con sosa normal y fenoltaleína, como indicador, del ácido acético formado al reaccionar la cetena con el agua. Si durante la absorción se presentasen dificultades por la formación de neblinas, se usará un frasco lavador de cristal molido de la casa Schott y Gen., o varios frascos lavadores con lana de vidrio humedecida, colocados unos a continuación de otros. El contenido en acetona inalterada puede determinarse con clorhidrato de hidroxilamina, de la manera ya indicada.

Etileno, por desprendimiento de agua del alcohol

Catalizador : Arcilla del comercio no calentada, o hidróxido de aluminio precipitado, según Willstätter y Kraut (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 56, 151). Temperatura óptima : 400°. Rendimiento : 90-95 %.

Parte analítica : En la mezcla de gases determinase el etileno formado por absorción con agua de bromo.

Acetaldehído, por deshidrogenación del alcohol

Catalizador : Sulfuro de cinc (C. 1927. II. 864, 1619) o mejor cobre natural C (Sabatier : *La Catalyse en Chimie Organique*, 2.^a ed.). Temperatura óptima para el sulfuro de cinc : 440°.

Parte analítica : El acetaldehído formado se determina como la acetona, por reacción con el clorhidrato de hidroxilamina y valoración del ácido clorhídrico que queda en libertad.

Hidrogenación del nitrobenzeno (D. R. P. 436 820)

Catalizador : Una mezcla de carbonato de cobre, óxido de calcio y silicato de sodio, reducida en corriente de hidrógeno sobre soporte de piedra pómez (véase Sabatier : libro indicado).

Parte analítica : La anilina formada se determina en disolución en alcohol metílico, por valoración con ácido clorhídrico normal, empleando como indicador la tropeolina 00. Temperatura óptima: 220-230°.

Preparados a base de la bibliografía e indicaciones para buscarla

Cuando el estudiante posea ya cierta práctica, debe hallarse en condiciones de llevar a cabo con éxito una preparación, con sólo los datos de la literatura original, generalmente no tan detallados como los que hemos descrito hasta ahora. Así podrá completar su formación con la obtención de preparados. Es en estos casos absolutamente indispensable que ensaye las transformaciones desconocidas, efectuándolo primero con pequeñas cantidades de substancias, y solo cuando haya experimentado todos los puntos importantes para la reacción, proceda a ejecutarla en mayor escala.

Para hallar la bibliografía existente acerca de un determinado compuesto químico se emplearán las obras-registros, que contienen todos los compuestos conocidos de la Química orgánica, sistemáticamente ordenados, según el número de átomos de carbono de que conste su molécula. Así, por ejemplo, si nos interesa la bibliografía existente sobre el fenilnitrometano $C_7H_7O_2N$, buscaremos en la sección C 7. Pero los compuestos con siete átomos de carbono se encuentran clasificados, a su vez, según el número de elementos que, aparte de aquél, constituyen su molécula. Las cifras que se observan en el ángulo su-

perior de las páginas (por ejemplo, 5 IV, 8 II, etc.) se refieren a ello; en nuestro caso, por lo tanto, buscaremos en la sección 7 III. Los compuestos se encuentran ordenados según el número ascendente de átomos de cada elemento, siguiendo la serie: hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, halógenos, azufre, etc.

La bibliografía aparecida hasta el año 1910 se encuentra en el *Lexikon der Kohlenstoffverbindungen*, de Richter; la comprendida entre 1911-1921 en el *Lexikon der Kohlenstoffverbindungen*, de Richter-Stelzner; entre 1922-1924 en el registro general del *Zentralblatt*, y desde 1925 hasta la aparición de un nuevo índice-registro, en los índices anuales del mismo periódico. Estos registros se refieren, en parte, a la tercera edición del *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, y en otra a las referencias bibliográficas del *Zentralblatt*. Sea como fuere, en todos los casos deberá considerarse como principio básico el llegar a la bibliografía original, y no trabajar nunca según las descripciones y datos de referencias o resúmenes.

Para terminar, damos a continuación una lista de preparados de la bibliografía que creemos adecuados, dispuestos en orden alfabético:

Acetilacetona	Dibenzoilmetano
Acetobromoglucosa	Dibifenileneo
Acetonilacetona	Dicetopiperacina
Ácido benílico	Difenilcetena
Ácido perbenzoico	Difenildiazometano
Ácido pimélico	Dimetilaminobenzaldehido
Ácido quelidónico	
Ácido úrico, según Baeyer-Fischer	Epiclorhidrina
Adrenalina	Éster acetodicarbónico
Alanina, según Strecker	Éster diacetosuccínico
Alcohol fenilético	
Aldol-Aldehido crotónico	Fenacetina
Antradiquinona	Fenilacetileno
Antranol	Fenilalanina (2 métodos)
Atoxil	Fenilbifenilcetilol
	Fenilnitramina
o-Benzoquinona	Fenilnitrometano
	Feniltriaceno
Clorofila	
Cloruro de bornilo, a partir de la esencia de trementina, canfeno, acetato de isobornilo, alcanfor	Glucosa y fructosa, a partir de la sacarosa (enzim.) Am. 44, 1765.
Cumarina	Índigo, según Sandmeyer
	Metilglucósido
Dehidroíndigo	
Diacetilo	α -Naftoquinona
Diacetonamina	β -Naftoquinona
Diazobencenoimida	Nicotina

Nitrosometiluretano-Diazometano
Novocaína
Óxido de etileno
Oxihidroquinona
Oximetilacetona-Triacetilbenceno
Oxinaftoquinona
Piramidón
Semicarbacida
Subóxido de carbono
Tetrafenilhidracina
Tetrafenilmetano
Tetrafenilplomo

Tiobenzofenona
Tioíndigo
Tiramina
Tirosina y leucina, a partir de raspas-
duras de cuerno
Triacetnamina
Trifenilamina
Trifenilhidracina
Trifenilmetilo
Trifenilmetilato-sódico
Trimetilamina
Trinitrotrifenilhidracina
Triptófano, a partir de la caseína
Triquinolfo

PARTE SEGUNDA

Análisis

Reconocimiento del carbono y del hidrógeno

La presencia del carbono se reconoce, en la mayoría de sus compuestos, por la carbonización al arder en tubos de ensayo, de paredes resistentes.

El carbono y el hidrógeno se determinan, simultáneamente, mezclando la substancia anhidra con óxido cúprico calcinado y calentándola en un tubo de ensayo de paredes resistentes, provisto de tubo de salida para gases. Haciendo llegar el anhídrido carbónico formado a un recipiente con agua de barita, precipítase el carbonato bórico, y el agua formada por la presencia de hidrógeno se deposita en la parte fría del tubo.

Reconocimiento del nitrógeno, según Lassaigne

Pónganse unos miligramos de substancia seca en un pequeño tubo de ensayo y encima un trocito de potasio del tamaño de una lenteja. Caliéntese; el nitrógeno y el carbono se combinarán con el potasio, formando su cianuro. Déjese caer con cuidado el tubito, aún caliente, en otro que contenga 5 c. c. de agua, con lo que se romperá; desmenúcese completamente con una varilla de vidrio y hiérvase durante un corto tiempo. Filtrese y mézclese la disolución filtrada con unas gotas de sulfato ferroso, cloruro férrico y potasa, hirviendo durante dos minutos; el cianuro se transforma en ferrocianuro. Acidulando con ácido clorhídrico se produce un precipitado de azul de Prusia. Si el contenido en nitrógeno es muy reducido, aparece tan sólo una coloración azul o verde, de la que se precipita el azul de Prusia después de largo tiempo de reposo. Este método no puede emplearse para los compuestos diazoicos y muy volátiles, por lo que su resultado negativo no es, en modo alguno, una demostración de la ausencia del nitrógeno. En casos de duda es aconsejable una determinación cuantitativa.

Reconocimiento de los halógenos

1.º Según Beilstein, se toma un poco de substancia con un alambre de cobre bien calcinado y se lleva a la zona exterior de una llama no luminosa de mechero Bunsen. La aparición de una coloración verde es un signo de la presencia de los halógenos. Sin embargo, algunos compuestos de la piridina, colina y urea también la producen.

2.º Las sustancias libres de nitrógeno se calentarán con algo de sodio, como en la prueba de Lassaigne. Filtrese después de la descomposición, y ensáyese, con disolución de nitrato de plata, la presencia de los halógenos.

3.º Mézclase la sustancia con óxido de calcio puro en exceso, caliéntese al rojo, disuélvase en ácido nítrico diluido y procedase como en el método anterior.

Reconocimiento del azufre

Caliéntese la sustancia con sodio del modo indicado en la determinación del nitrógeno, y mézclase un poco de líquido filtrado con una disolución recién preparada de nitroprusiato sódico en agua fría. La aparición de una coloración violeta demuestra la presencia del azufre. Mézclase otra porción con disolución de acetato de plomo; si existe azufre, se observará una precipitación negro-pardusca.

Análisis orgánico elemental ⁽¹⁾

Notas preliminares. Los métodos analíticos que mencionamos a continuación se basan en las publicaciones de H. ter Meulen y J. Heslinga de Delft (*Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse*; Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft) y de M. Dennstedt. Por importantes simplificaciones, variaciones y adiciones, hemos sacado de ellas, métodos adecuados a la enseñanza. Nuestro principal empeño ha sido describir la parte preparatoria y las operaciones con todo detalle, para que cualquier estudiante pueda trabajar con éxito si se acomoda a lo prescrito. Las razones de preferencia de estos métodos sobre los usados hasta hoy son los siguientes: por su corta duración y el abandono de los antiguos hornos de combustión con su fuerte producción de calor, se ha hecho menos peligrosa, desde el punto de vista higiénico, la estancia en la cámara de combustiones; los nuevos micrométodos gastan menor cantidad de gas, los aparatos ocupan menor espacio y sobre todo pueden construirse con los materiales de laboratorio más sencillos, fácil y rápidamente. Añadamos aún las ventajas de poder operar con sólo 30-50 mgr. de la sustancia a analizar, de efectuar todas las pesadas en las balanzas analíticas corrientes (que permiten una exactitud hasta $\frac{1}{10}$ de mgr.) por el método oscilatorio, ganancia de tiempo para los estudiantes en sus prácticas de análisis orgánico y, finalmente, reducción de las cargas económicas del laboratorio, debidas a la adquisición y conservación del utillaje para las combustiones.

En la enseñanza, es aconsejable poseer en abundancia los preparados y las disoluciones normales necesarias para el llenado de los tubos, para evitar pérdidas innecesarias de tiempo (asbesto, sin hierro, de fibras largas y cortas; formiato de níquel; polvo de níquel; bióxidos de manganeso y de plomo, en granos; carbonato sódico; calcinado y libre de sulfato; carbonato de bario libre de halógenos; ácido clorhídrico $\frac{2}{20}$; disoluciones de carbonato sódico, nitrato de plata y sulfocianato amónico). Además de los materiales corrientes existentes en todos los laboratorios, se necesitan también tela metálica de níquel y navecillas de platino.

Preparación y montaje de un horno para combustiones. Para las determinaciones de nitrógeno, carbono e hidrógeno, se construirán los hornos de la manera siguiente: Prepárese un cilindro de hojalata galvanizada, resistente, con un agujero en la parte superior para la entrada del termómetro y dos en la inferior para la aportación

(1) Todos los accesorios mencionados en este apartado pueden adquirirse en la casa Dr. Bender y Dr. Hobein, de Munich.

de calor (el horno para la determinación del nitrógeno lleva tres agujeros en la parte superior). Las dos cubiertas laterales van también agujereadas y provistas de orejas, que sirven para sujetarlas al cuerpo del horno. Para evitar el contacto del tubo de combustiones con la llama, se corta una faja de cartón delgado de asbesto (fig. 51), cuyos bordes van recubiertos por vías de hojalata que sobresalen, aproximadamente 1 cm., por ambos lados. Humedézcase el asbesto, dóblese sobre una escuadra de hierro por la línea indicada, y la pieza resultante, en forma de tejado, se coloca

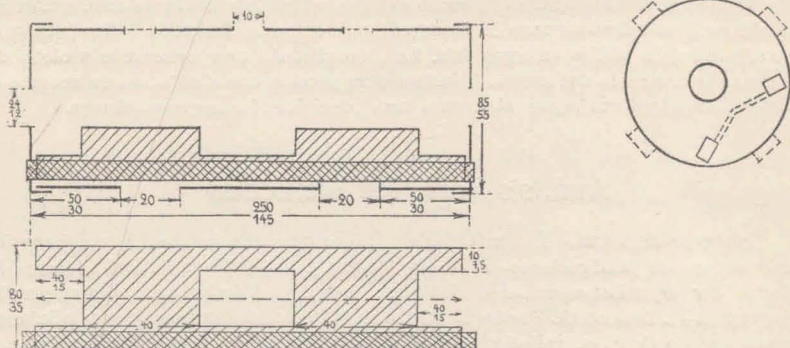


FIG. 51

dentro del horno. Las dos cubiertas laterales tienen ventanas a propósito para alojar los extremos de las vías citadas, que se doblan tal como indica la figura circular, quedando el tejado de asbesto sujeto. Recúbrase entonces el cilindro con una capa de cartón de amianto agujereado correspondientemente y humedecido, de tal modo, que sobresalga unos 3-4 mm. por cada lado, y colóquense también lateralmente cubiertas de amianto agujereado. Todas las juntas se repararán con una papilla

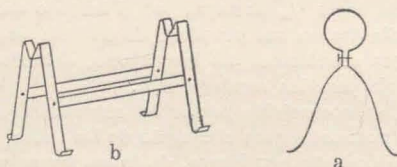


FIG. 52

de cartón de asbesto y vidrio soluble y, finalmente, se recubrirá toda la cubierta de asbesto, con varias capas de disolución de vidrio soluble. Átase el conjunto con cordeles y séquese completamente en la estufa. Las cifras superiores de la figura se refieren a los hornos para nitrógeno, y las inferiores a los de carbono e hidrógeno. Los hornos se rodearán por ambos extremos con tiras de hierro adecuadamente dobladas, que sirven al mismo tiempo de apoyo (fig. 52 a).

Construcción de los soportes para las determinaciones de halógenos y de azufre. Dóblense dos cintas de hierro, tal como indica la figura 52 b, y únense por medio de otras dos cintas transversales. La altura del soporte es de unos 20 cm. y su longitud de 18 cm. para las determinaciones de los halógenos, y de 45 cm. para la del azufre.

Determinación del nitrógeno

Para facilitar su descomposición, mézclase la substancia con níquel finamente pulverizado y sus vapores mezclados con hidrógeno se hacen pasar por un catalizador caliente del mismo metal. El nitrógeno se transforma en amoniaco y se determina luego, por alcalimetría, con un ácido.

Preparación del níquel finamente dividido. Pónganse 20 gr. de carbonato básico de níquel, finamente pulverizado, en un tubo de combustión corriente, de vidrio difícilmente fusible (65 cm. de longitud y 1,5 cm. de diámetro), y extiéndase, golpeando ligeramente sobre madera, para formar una capa de la longitud del horno. Desalójese el aire con una corriente de hidrógeno, que se purifica a través de dos frascos lavadores conteniendo, respectivamente, disolución ácida y alcalina de permanganato. El hidrógeno saliente se aleja de la llama por medio de un tubo de vidrio de medio metro de longitud, o bien se enciende después de desalojado el aire. Calientese entonces el horno hasta que el termómetro ⁽¹⁾ marque los 345° y

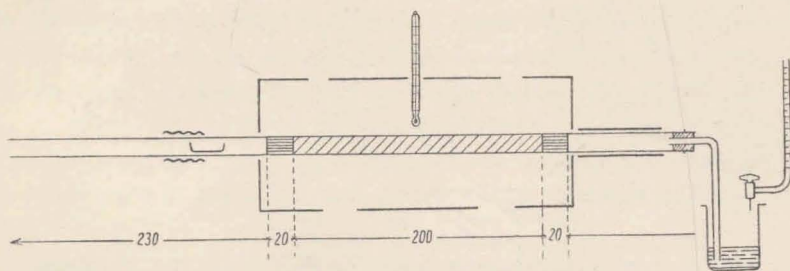


FIG. 53

manténgase a esta temperatura durante la reducción. A las tres horas toda la masa se ha hecho uniformemente negruzca, se deja enfriar en corriente de hidrógeno y se lleva el polvo de níquel a un tubo de preparados, ancho, cerrado con un tapón de goma.

Preparación del catalizador de níquel. Prepárese, agitando, en un bocal de tapón esmerilado, una mezcla de 7 gr. de asbesto de fibra corta (libre de hierro, previamente bien calcinado) y 30 gr. de carbonato básico de níquel, puro y finamente pulverizado. Colóquese luego a unos 10 cm. del extremo posterior (parte más cercana a los productos transformados) del tubo de combustiones, ya usado para reducir el níquel, un tapón de lana de vidrio y, manteniendo el tubo vertical, llénese en unos 20 cm. con la mezcla anterior, poniendo a continuación un segundo tapón de lana de vidrio. Tanto ésta como la capa catalizadora no deben quedar demasiado prietos, para que la corriente de hidrógeno encuentre a su paso la menor resistencia posible. Llévase el tubo al horno y redúzcase de la manera ya descrita. La reducción dura dos horas. Entonces se hace correr el segundo tapón para que el catalizador llene toda la sección del tubo.

Marcha de la operación (fig. 53). Pésese un pequeño tubo de preparados con 30-50 mgr. de la substancia finamente pulverizada, pásense a un tubo de ensayo de 8-10 cm. de longitud y 1 cm. de diámetro,

⁽¹⁾ La razón social A. Weber & Bulbing, de Ilmenau, proporciona termómetros hasta 400°, al precio de 3,20 marcos.

y pése de nuevo el tubito. Colocando el tubo de ensayo algo inclinado, se llenará con una capa del polvo de níquel, antes obtenido y guardado, de 1 cm. de altura aproximadamente, se tapará con un corcho bien adaptado y de paredes lisas y se mezclará bien el contenido, agitando enérgicamente. Colóquese una navecilla de porcelana (5-7 cm.) encima de un papel blanco brillante y póngase en ella la mezcla cuidadosamente. El tubo de ensayo se agitará aún dos veces, con una capa de 1 cm. de polvo de níquel cada vez, pasando siempre el polvo a la navecilla. Si se hubiese derramado algo de polvo, se recogerá con un pincel que no deje pelos y se agregará a la navecilla, cuyo contenido se distribuye uniformemente en toda su longitud, golpeando o agitando suavemente ⁽¹⁾.

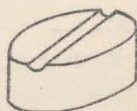


FIG. 54

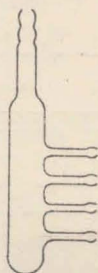


FIG. 55

Para el transporte más seguro de la navecilla, evitando que se vuelque, puede usarse un tapón de corcho de 6 cm. de diámetro, en el que se hace una hendidura de la anchura necesaria, con el cuchillo y la lima. La superficie se recubre con papel de estaño y la navecilla se coloca en la hendidura (fig. 54).

La navecilla se empujará por medio de una varilla de vidrio en el interior del tubo de combustiones hasta llegar a unos 4 cm. de la zona del catalizador. Sobre el extremo anterior del tubo (parte más cercana a la substancia que se quema) se coloca una tela de hierro arrollada, de malla ancha y de unos 10 cm. de longitud, para lograr una calefacción uniforme, y sobre el posterior un manguito de lámina de cobre también de 10 cm.; este extremo se cierra con un tapón de goma atravesado por un tubo de vidrio curvado, cuyo extremo se introduce en un pequeño vaso de precipitados, con 25 c. c. de agua destilada. Encima del vaso de precipitados, cuyo contenido se colorea

⁽¹⁾ La substancia puede también pesarse directamente en la navecilla. Recúbrase con una capa de 2 gr. de polvo de níquel y mézclase bien con un alambrito de cobre, que se dejará en la navecilla.

con 1 a 2 gotas de disolución de rojo de metilo, se pone una bureta llena de ácido clorhídrico $n/20$. El pico de la bureta debe ser muy fino, de manera que se obtengan pequeñas gotitas.

Hágase circular el hidrógeno purificado a través del tubo, a una velocidad de dos burbujas por segundo, y cuando se haya desalojado todo el aire (cinco minutos) se calentará el horno a 275-270°, manteniendo esta temperatura durante la combustión. Léase entonces el nivel del líquido en la bureta y déjense caer algunas gotas de ácido.

En este momento se comienza cuidadosamente la calefacción ⁽¹⁾ de la substancia con un mechero de Teclu a pequeña llama, colocado debajo de la tela de hierro, dispuesta a su vez a la izquierda de la navicilla de modo que el borde derecho de la tela la alcance. Al cabo de un tiempo de calentar la espiral se correrá ésta aproximadamente 1 cm. hacia la derecha. De esta manera, la calefacción de la substancia no se efectúa directamente, sino por medio de la tela de hierro. Cuando ya no se observen variaciones en la substancia, se llevará el mechero 1 cm. hacia la derecha y se continuará este deslizamiento alternado de la espiral y el mechero, hasta haber calentado la navicilla en toda su longitud.

Como el amoníaco que se forma gasta ácido, debe evitarse ya desde el principio que el indicador vire hacia el amarillo, dejando caer algo de ácido de la bureta. Si no se produce más amoníaco, el indicador no vira durante cierto tiempo. Entonces puede calentarse de la manera indicada con una llama mayor, y luego, ya a plena llama. Si se tratase de substancias de difícil descomposición, puede empezarse incluso con la llama grande. Una calefacción lenta y regular es de gran importancia para el éxito del análisis. Si durante él se observase una condensación o sublimación entre la navicilla y el horno, no se calentará más y se dejará que sea llevada por la corriente de hidrógeno caliente; la formación de un sublimado detrás del catalizador es un signo de haber calentado demasiado rápidamente, y de haber estropeado el análisis. El agua que eventualmente se condensase detrás del catalizador debe arrastrarse calentando, pues contiene amoníaco disuelto. Cuando el indicador ya no vira al calentar la navicilla a plena llama, se retirará el tubo curvado, se lavará con algo de agua y se valorará el pequeño exceso de ácido con disolución de carbonato sódico $n/20$. Generalmente, la combustión dura una hora; para las substancias

(1) Para poder alimentar todos los mecheros con una sola llave de gas, se recomienda el uso de los tubos distribuidores (fig. 55).

explosivas, de 1 $\frac{1}{2}$ a 2. Inmediatamente después puede verificarse un nuevo análisis, ya que la misma substancia de contacto sirve hasta para seis determinaciones. El polvo de níquel y el catalizador, después de calcinados y reducidos, pueden servir de nuevo.

Determinación del nitrógeno en presencia de azufre o de halógenos.

Si la substancia contiene azufre o halógenos, el análisis se verificará del modo descrito, pero variando la preparación del tubo. Después del tapón de asbesto, que está a 10 cm. del extremo posterior del tubo, se llena éste, en una longitud de 3 cm., con cal sodada, a continuación con asbesto niquelado hasta formar una longitud total de 20 cm., y se pone finalmente otro tapón de asbesto. La cal sodada absorbe los productos ácidos de reducción de los halógenos y del azufre, de manera que los gases que se desprenden encuéntranse en absoluto libres de ellos. El catalizador en este caso sirve una sola vez.

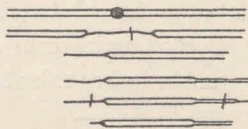


FIG. 56

Combustión de líquidos. Para esta combustión se usarán tubos capilares fáciles de obtener, según Pregl (fig. 56). Primeramente estirando tubos de ensayo se preparan capilares de 2 mm., cuyo trabajo ulterior será conveniente efectuar sobre la llamita auxiliar, permanente, del Bunsen. Para ello se tomarán con ambas manos y se fundirá la parte media hasta obtener una densa gota de vidrio, que se estirará en seguida, rápidamente, en varilla fina. Fundiendo entonces por la mitad, se obtendrán dos capilares abiertos por un solo lado, y provistos de mango por el otro. Se calientan ahora a unos 25 cm. del extremo cerrado y se estiran fuera de la llama en un capilar muy fino, de 15 mm. de longitud, aproximadamente.

El capilar se pesará, primero, vacío; se calentará algo en su parte media sobre una llama pequeña y se introducirá en seguida en el líquido, por el lado abierto. Al enfriarse el líquido es aspirado. Una vez lleno tómesese entre el pulgar y el índice, y con el mango hacia abajo se golpea suavemente con la mano sobre el canto de una mesa o sobre la rodilla, obligando al líquido a descender hasta el fondo del capilar. La altura del líquido, para los diámetros de los capilares que hemos indicado, debe oscilar entre 13-18 mm. Si la cantidad aspirada en la primera vez no bastase, se repetirá la operación. Las porciones de líquido que se mantuviesen adheridas a la punta o las paredes del capilar, se desalojarán por paso repetido de la parte vacía por la llama. Fúndase la punta fina del capilar para cerrarlo y pésese de nuevo; la diferencia de las dos pesadas nos dará el peso del líquido aspirado.

En la navecilla, cuyo fondo tiene un poco de polvo de níquel, se pone el capilar con la punta fina abierta, y se recubre con otro poco de polvo de

níquel. Después se introduce en el tubo de combustiones y se procede a la operación en la forma descrita, pero calentando con particular cuidado, pues, en general, los líquidos se queman más lentamente que las sustancias sólidas.

Cálculo del análisis. Si se han empleado x c. c. de ácido clorhídrico $\frac{N}{20}$ para neutralizar el amoníaco formado, la cantidad equivalente de nitrógeno será $x \cdot 0,0007$, y siendo el peso de la sustancia analizada E , el contenido de nitrógeno por ciento vendrá expresado por la fórmula :

$$N = \frac{x \cdot 0,0007 \cdot 100}{E}$$

Límite de error de la determinación : $\pm 0,3 \%$.

En los casos, extremamente raros, en que al calentar la sustancia se produjese un desprendimiento de nitrógeno elemental, deberá efectuarse el análisis según el método de Dumas.

Determinación cuantitativa del carbono y del hidrógeno

Los vapores de las sustancias que contienen carbono e hidrógeno, o carbono, hidrógeno y oxígeno, se hacen pasar en corriente de oxígeno por un catalizador de bióxido de manganeso caliente, y se determinan luego de la manera corriente el anhídrido carbónico y el agua formados.

Si se trata de la combustión de sustancias que contiene nitrógeno, azufre y halógenos, deberá tenerse en cuenta lo que sigue : Los vapores nitrosos que se producen a partir de las sustancias nitrogenadas, forman con la manganesa nitrato mangánico, que se descompone a 160° . Los vapores nitrosos que aparecen de nuevo a causa de esta descomposición deben eliminarse, lo que se consigue por absorción con una capa de peróxido de plomo débilmente calentado. A partir de las sustancias que contienen azufre fórmase ácido sulfuroso, que se combina también con el peróxido de plomo, caliente, y lo mismo ocurre, finalmente, con los halógenos que se desprenden de los compuestos halogenados. Por consiguiente, para determinar el carbono y el hidrógeno de una sustancia de composición cualquiera, se usará una mezcla de bióxido de manganeso y peróxido de plomo.

Preparación del catalizador de manganesa. Desmenúscense en un mortero 50 gr. de piedra pómez, y tamécense a través de tela metálica de cobre, de 2 mm. de anchura de malla. La parte que pasa se tamiza a su vez con tela metálica de 1 mm. de anchura de malla. La porción media, bien calcinada al soplete, en un crisol de porcelana, se echa en una disolución saturada de nitrato mangánico. Filtrese a la media hora y caliéntense los trocitos impregnados en un crisol de porcelana, hasta que tomen color oscuro, lo que ocurre a los 10 minutos. El catalizador, listo ya para el uso, guárdase en un tubo de preparados, cerrado con tapón de goma. El peróxido de plomo se obtiene a partir del comercial, empapándolo en agua hasta consistencia de pasta y apretándolo con una espátula a través de un tamiz de hierro de 2 mm. de anchura. Séquese en la estufa y repártase con una espátula ⁽¹⁾.

(1) Peróxido de plomo, ya granulado, encuéntrase en la firma Merck, Damstadt ; o bien Dr. Bender y Dr. Hobein, Munich.

Indicaciones para llenar el gasómetro de oxígeno (fig. 57). A través del depósito A y con las llaves *a* y *b* abiertas llénese de agua el depósito inferior B, procurando que quede agua en A. Ciérranse entonces las llaves y ábrase el tapón *c*, poniendo delante una pantalla de hojalata para evitar la proyección de agua. Hágase llegar por este tubo una corriente de oxígeno tomado de un obús, y, una vez desalojada toda el agua, atornillese de nuevo el tapón. Cuando se abra *a* y por el paso del agua de A a B, podrá obtenerse a través de la llave *b* una corriente de oxígeno.

Secado del oxígeno. Se obtendrá por su paso sucesivo a través de un frasco lavador con ácido sulfúrico concentrado, un tubo en U grande (longitud de las ramas: 15-20 cm.) con una rama llena de cal sodada y la otra de cloruro cálcico, un contador de burbujas con ácido sulfúrico concentrado (el tubo de entrada soldado

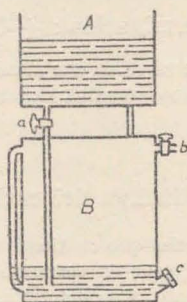


FIG. 57

a la lámpara debe tener 2 mm. de luz) y un tubo recto de cloruro cálcico, cuyo extremo se ha estirado a la llama, de manera que pueda unirse bien con el tubo de combustiones mediante un tapón de goma.

Los aparatos de absorción

La absorción del agua se hace en un tubo de cloruro cálcico de 8 cm. de altura, con tapón de vidrio esmerilado y tubo lateral con una bola (fig. 58). Para poderlo colgar se le provee de un asa de hilo de aluminio. Se llena poniéndole primero un tapón de algodón en rama, para impedir que la corriente gaseosa arrastre el polvo de cloruro cálcico, y luego en sus tres cuartas partes con cloruro cálcico cribado de gránulo pequeño. En la parte izquierda del extremo superior se introducirá, además, al lado del cloruro cálcico algo de algodón, para impedir que al humedecerse aquél, después de un uso prolongado, forme una masa impermeable que obture el tubo. Póngase encima un tapón de algodón poco tupido, límpiase cuidadosamente el tubo (los tubos laterales de manera especial) y engrásese el tapón sólo hasta la ranura (esto impide la salida de la grasa).

Como el cloruro cálcico contiene compuestos básicos que absorberían el anhídrido carbónico, antes de usar el tubo por primera vez, hay que pasarle, por lo menos durante una hora, una corriente lenta de ácido carbónico húmedo (aparato de Kipp; frasco lavador con disolución de carbonato sódico). Cíerrese entonces el tubo lateral inferior por medio de un trocito de goma, obturado con un trozo de varilla de vidrio, y déjese durante la noche, bajo la

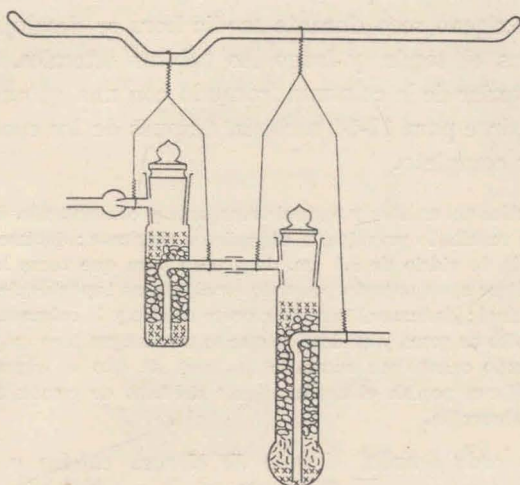


Fig. 58

presión del anhídrido carbónico. Al día siguiente se desalojará este gas con una corriente de oxígeno seco, que se prolongará durante una hora por lo menos. Cíerrese el tapón, provéanse los dos tubitos laterales de cierres formados con trozos de tubo de goma y otros de varilla de vidrio, y límpiase el exterior de la columna con una gamuza. Si después de varios análisis se hubiese condensado agua en la bola del tubo lateral, se hace salir sacudiendo (sirve durante largo tiempo).

Para absorber el anhídrido carbónico se emplea la columna de cal sodada de la figura 58, de 11 cm. de altura y provista de tapón esmerilado y ensanchamiento esférico. Igual que el tubo de cloruro cálcico, puede también suspenderse mediante un asa de hilo de aluminio. Como la cal sodada seca absorbe muy mal el anhídrido carbónico, debe comprobarse siempre el contenido en agua de la que se usa. Para ello se calentarán unos gramos en un tubo de ensayo, seco, a llama desnuda. Si entonces no se condensa mucha agua en las

paredes, debe cribarse la cal sodada y humedecerla con un pulverizador. Preparación de la columna: Se pone en la bola inferior y sobre un tapón de algodón, cloruro cálcico cribado, de grano fino; encima se llenan tres cuartas partes de la columna con cal sodada, que no debe quedar tupida, pues aumenta de volumen al absorber el anhídrido carbónico; lateralmente en la parte izquierda superior se introduce un poco de algodón y se cierra con un tapón de algodón poco apretado. Límpiase bien la columna y engrásese el tapón hasta la ranura. Con una corriente de oxígeno seco durante media hora se desaloja el aire; se cierra entonces el tapón y luego los tubitos laterales. Finalmente, límpiase el exterior de la columna frotando con una gamuza. La torre así dispuesta sirve para 12-14 análisis, después de los cuales hay que renovarla por completo.

Para la práctica del análisis y para el transporte y conservación de los aparatos de absorción, ha resultado práctica la disposición siguiente: dóblese convenientemente una varilla de vidrio de 0,5 cm. de grueso para que tome la forma de la figura 58, y sujétese a un soporte pequeño mediante un tapón agujereado con una muesca longitudinal; júntense el tubo de cloruro cálcico y la columna de cal sodada mediante un tubito de goma y cúidese de que se mantengan bien colgados horizontalmente, curvando cuanto sea necesario las asas de hilo de aluminio. Dada la forma de la varilla es posible el deslizamiento del tubo de combustión junto con los aparatos de absorción.

Antes de cada pesada, el tubo de cloruro cálcico y la columna de cal sodada deben permanecer media hora en el cuarto de balanzas. Además, es absolutamente necesario limpiar siempre los aparatos de absorción antes de pesarlos (películas de agua). Frótense con un paño de gamuza seco, evitando un frotamiento excesivo.

Las columnas de cloruro cálcico y de cal sodada se pesarán sin los cierres, que volverán a ponerse después de la pesada. Debe procurarse tocar todo lo menos posible el aparato con los dedos.

Marcha de la operación (fig. 59)

Introdúzcase una espiral de cobre, de 1,5 cm. de longitud, unos 21 cm. en el interior del tubo de combustión, de cristal difícilmente fusible, y de 43 cm. de longitud por 0,9 cm. de diámetro exterior. En la parte más larga se pone una mezcla de bióxido de manganeso y peróxido de plomo granulados, en partes iguales, hasta formar una columna de 12 cm.; a continuación se dispone otra, de 3,5 cm., de peróxido de plomo; y finalmente se cierra con una espiral de cobre de 1,5 cm. de longitud. Las partículas adheridas a las paredes se separan por frotación.

Las espirales se obtienen arrollando, sobre un hilo de cobre de 4 cm. de largo por 1,5 mm. de grueso, una cinta de tela metálica de cobre del tamaño adecuado; los extremos del hilo se doblan en forma de asa. Las espirales deben llenar exactamente el tubo de combustión y deslizarse fácilmente, sin necesidad de grandes esfuerzos.

El tubo se introducirá de tal manera en el horno, que el peróxido de plomo sobresalga unos 2,5 cm., y por el extremo opuesto se hará llegar una corriente de oxígeno seco (cuatro burbujas por segundo). En el extremo posterior se colocará un tubo de cobre de 4 cm. de longitud (o un manguito de plancha de cobre). Caliéntese el horno con dos mecheros de Bunsen a 380-390° y manténgase constante esta temperatura. Calentando durante 4-6 horas en corriente de oxígeno,

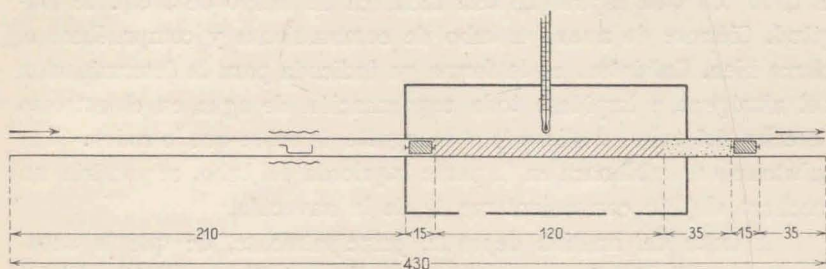


Fig. 59

se logra secar completamente la mezcla, y si se produjese una condensación en el extremo posterior del tubo, se evaporará por deslizamiento del tubo de cobre caliente.

Para comprobar la desecación de la mezcla, se efectuará una experiencia control de media a una hora de duración, empalmando las vasijas de absorción, ya pesadas, de la manera siguiente: Únase por medio de un tapón de goma el extremo derecho del tubo de combustión con el tubito lateral del tubo de cloruro cálcico, en combinación a su vez con la columna de cal sodada, por un tubo de goma de 2,5 cm. de longitud. Para comprobar si todo el aparato cierra bien, se obtura el extremo libre de la columna de cal sodada y se observa el contador de burbujas (pág. 256). Una vez conseguido el equilibrio de presiones no deben desprenderse más burbujas. Terminada la experiencia control, se retiran los aparatos de absorción, se colocan al lado de las balanzas y se pesan, siguiendo las indicaciones que hemos dado. El peso del de cloruro cálcico debe mantenerse constante con una variación de $\pm 1-2$ miligr., y el de la de cal sodada de $\pm 0,2$ miligr. Interponiendo

una plancha de asbesto entre el extremo posterior del horno y los aparatos de absorción, lógrase después más rápidamente el equilibrio de temperatura entre éstos y el cuarto de balanzas.

Mientras tanto pésense 30-50 miligr. de substancia en una navecilla de platino y déjese ésta sobre un vidrio de reloj en el desecador. La corriente de oxígeno, que se ha disminuído al terminar la experiencia control, vuelve a ponerse a la velocidad de cuatro burbujas por segundo, y se empalman de nuevo los aparatos de absorción. Intercéptese la unión entre el tubo de combustión y el aparato desecador, e introdúzcase en aquél la navecilla de platino con la substancia, hasta llegar a unos 3-4 cm. del extremo del horno, mientras se rodea exteriormente el tubo con una espiral de tela metálica de hierro de 3 cm. de longitud. Ciérrese de nuevo el tubo de combustiones y compruébese si cierra bien. Caliéntese en la forma ya indicada para la determinación del nitrógeno e impídase toda condensación de agua en el extremo derecho del tubo, deslizando el manguito de cobre que lo rodea. Si la substancia se sublimara en la parte izquierda del tubo, se pondría un mechero alejado convenientemente de la navecilla.

El éxito del análisis depende, principalmente, de que la substancia se caliente de una manera uniforme. Si es volátil, deberá calentarse con muchas precauciones, y si se depositase carbono en la navecilla y en las paredes del tubo, éstas deberán calentarse al rojo por cierto tiempo. Una vez terminada la combustión se elevará la velocidad de la corriente de oxígeno a seis burbujas por segundo, para desalojar el ácido carbónico que aún se encontrase en el tubo. La duración de un análisis es de 15-40 minutos, según la naturaleza de la substancia a investigar. Los tubos de absorción se llevarán cerrados al cuarto de balanzas y se pesarán de la manera indicada. En un día pueden efectuarse, cómodamente, cinco determinaciones.

Si no hay que utilizar el aparato seguidamente, se cerrará el extremo posterior del tubo con uno pequeño de cloruro cálcico, se apagarán los mecheros, y se dejará enfriar en corriente de oxígeno. Antes de comenzar un nuevo análisis se calentará el horno a la temperatura indicada, y durante las pesadas de los aparatos de absorción y la substancia, se hará pasar, de media a una hora, una corriente de oxígeno a la velocidad dicha. La mezcla que lleva el tubo puede emplearse, aproximadamente, en 8-10 análisis.

Combustión de líquidos. Para ello se introducirá en el tubo de combustión el capilar preparado de la manera que indicamos. Si se trata de sustancias muy difícilmente volátiles, se pesarán directamente en la navecilla.

El cálculo de los análisis se llevará a cabo con la ayuda de las tablas de Küster.

Determinación de los halógenos

Los vapores de la sustancia se hacen llegar con hidrógeno y amoníaco sobre níquel calentado, con lo que los halógenos se reducen a sus hidrácidos y se transforman en el compuesto de amoníaco correspondiente.

Marcha de la operación (fig. 60). En el tubo de combustión, de vidrio difícilmente fusible y de 65 cm. de longitud y 1,5 cm. de diámetro, se introducirá, a unos 23 cm. de profundidad, una espiral de níquel de 7 cm. de longitud, obtenida a partir de tela metálica de níquel puro. La espiral debe llenar bien toda la sección del tubo, pero al mismo

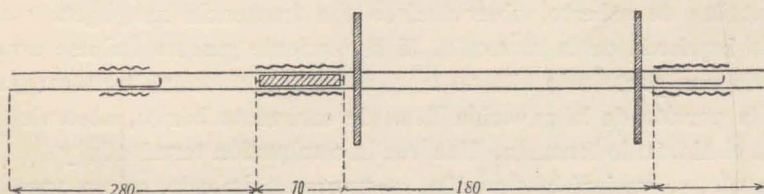


FIG. 60

tiempo ha de poderse mover al inclinarlo. Se pone el tubo encima del soporte, provisto aquél de dos discos de asbesto agujereados, que se adosan a los extremos del último, para evitar la irradiación del calor. En el extremo derecho se introducirá una navecilla de porcelana de 7-9 cm. de longitud, conteniendo 0,5 gr. de carbonato bórico puro, hasta la altura del asbesto, y se cerrará con un tapón de goma atravesado por un tubo de salida para el hidrógeno.

Pésense en un pequeño tubo de preparados unos 30-50 miligr. de sustancia y sacudiendo repártase ésta uniformemente en una navecilla de porcelana de 7-9 cm. de longitud, colocada sobre un papel blanco brillante; pésese de nuevo el tubo. Si hubiese caído algo de la sustancia sobre el papel, se recogerá con un pincel en la navecilla. Cuando se trate de sustancias explosivas, se mezclarán con 0,3 gr. de ácido oxálico anhidro, finamente pulverizado. Introdúzcase la navecilla, llena, unos 10 cm. por el extremo izquierdo del tubo,

recúbrase éste exteriormente con una espiral de hierro (tela metálica) de 10 cm. de longitud, y ciérrase con un tapón de goma, provisto de tubo para entrada de gases. El hidrógeno purificado (véase la determinación del nitrógeno) se hace pasar por dos frascos lavadores conteniendo disolución diluida de nitrato de plata, y luego por otro con amoniaco concentrado ($D = 0,9$) (¡debe comprobarse siempre la pureza del amoniaco!), y se deja entrar en el tubo, a una velocidad de dos burbujas por segundo. Una vez desalojado el aire, caliéntense enérgicamente la espiral de níquel y la navecilla con carbonato bórico, a una temperatura por debajo del rojo oscuro, mediante dos mecheros provistos de mariposa. Estas porciones del tubo de combustión tienen también telas metálicas protectoras. Entonces puede ya comenzarse la combustión de la substancia en la forma indicada para la determinación del nitrógeno, cuya duración es, generalmente, de media a una hora y media.

El haluro de amonio se deposita en su mayor parte entre ambas pantallas de asbesto, observándose con frecuencia una ligera traza a la izquierda de la navecilla. Si la corriente gaseosa hubiese arrastrado una parte más allá de la zona fría, se disociaría térmicamente en la porción de la navecilla llena de carbonato bórico, absorbiendo éste el hidrácido formado. Una vez la combustión terminada y frío el aparato, se vaciará la navecilla, mediante un embudo, en un vaso de precipitados de 250 c. c. Lávese cuantitativamente con agua caliente el interior del tubo, pasando las aguas al mismo vaso anterior, mientras quedan en el embudo la espiral de níquel y la navecilla de la substancia. La espiral de níquel se hervirá dos veces con agua, en un tubo de ensayo. El líquido total de los lavados no debe pasar de los 150 centímetros cúbicos. Acidúlese con ácido acético (¡olor!) y hiérvasse cinco minutos para desalojar el ácido cianhídrico formado, a partir del cianuro amónico. Filtrese, cuantitativamente, y valórese el halógeno por gravimetría.

La disolución de haluro se mezcla con 10 c. c. de ácido nítrico diluido y se añade disolución de nitrato de plata hasta completa precipitación. Continúese agitando hasta que todo el precipitado se haya reunido, caliéntese a ebullición y déjese depositar durante la noche, protegiéndolo de la acción de la luz directa. Filtrese el haluro de plata en un crisol de cristal molido de Schott (1 G 4, filtración lenta), lávese con agua acidulada con ácido nítrico, y luego con alcohol absoluto, séquese durante dos horas a 130° y pésese.

Combustión de líquidos. Recúbrase el capilar previamente preparado con una espiral de tela metálica de níquel e introdúzcase el conjunto en la navecilla de combustión. Todo lo demás, como ya se ha indicado.

Determinación cuantitativa del azufre

Condúcense los vapores de la substancia con una corriente de oxígeno, sobre platino, y absórbase la mezcla formada de anhídridos sulfurosos y sulfúrico, con carbonato sódico anhidro, en caliente. La determinación del ácido sulfúrico se efectúa de la manera corriente.

Marcha de la operación (fig. 61). En un tubo de combustión de 65 cm. de longitud y 1,5 cm. de diámetro, se introducirán a 22 cm. de profundidad dos estrellas de contacto de platino, recientemente calcinadas, de 5 cm. de longitud cada una, quedando entre ambas un espacio de 2 cm. Por la parte derecha del tubo se colocará una

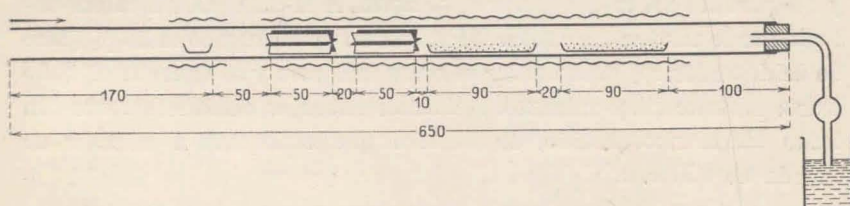


FIG. 61

navecilla de porcelana de 9 cm. de longitud, llena de 1,5 gr. de carbonato sódico puro calcinado, hasta llegar a 1 cm. del platino. Después de esta navecilla y a una distancia también de 2 cm. se colocará otra, llenada análogamente. En la parte exterior del tubo se pondrá una tela metálica de hierro arrollada de 35 cm. de longitud, que abarcará la porción [del platino y las navecillas. El extremo derecho se obtura con un tapón de corcho, provisto de un tubo con una bola y doblado, cuyo pico se introduce en el agua, con algo de cloruro bórico, contenida en un vaso de precipitados. El tubo de combustiones debe colocarse sobre un soporte de 45 cm. de longitud (fig. 52 b).

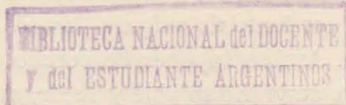
Introdúzcase entonces la navecilla, con 30-50 miligr. de substancia, por el extremo izquierdo hasta unos 5 cm. del platino, protéjase el tubo con una espiral de tela metálica de 3 cm. de longitud y ciérrase con un tapón de corcho, provisto de un tubo de entrada para gases, por el cual se hace llegar, a una velocidad de tres burbujas cada dos segundos, una corriente de oxígeno, lavado en una suspensión de bicarbonato sódico. Ambos taponos de corcho deben perforarse, empear en disolución de vidrio soluble y secar, antes de usarlos.

Caliéntense, lentamente primero y fuertemente después, con mecheros Bunsen con mariposa, el platino y las navecillas llenas de carbonato sódico y empíese entonces la calefacción de la substancia en la forma indicada. Si ésta se sublimase en el extremo izquierdo del tubo, se colocaría allí otro mechero a distancia conveniente de la navecilla. Cuando la combustión haya concluido (a la hora u hora y media) se apagarán los mecheros y se dejará enfriar en corriente de oxígeno (si en el agua del extremo se acusase la presencia de ácido sulfúrico, se tirará el análisis).

Después de abierto el tubo, se limpiará su parte posterior y se pasará el contenido de las navecillas, de la manera que expusimos para los halógenos, a un vaso de precipitados de 250 c. c. El platino y las paredes del tubo se lavarán también. A la disolución alcalina obtenida se le añaden diez gotas de peróxido de hidrógeno al 30 % (libre de ácido sulfúrico) para oxidar el ácido sulfuroso y se calienta al baño maría durante cinco minutos. Acidúlese entonces cuidadosamente con ácido clorhídrico diluido, de manera que el líquido a analizar no exceda de 150 c. c.

Caliéntese a ebullición y precipítese el ácido sulfúrico con 15-20 c. c. de una disolución hirviente recién preparada de cloruro bórico al 5 %. Una vez frío y depositado el precipitado, fíltrese el líquido que sobrenada con ayuda de una varilla de vidrio a través de un filtro de barita (5-6 cm. de diámetro), y llévase sobre él, lo más completamente posible, el precipitado que aún quede en el vaso, lavándolo con agua destilada. Las porciones que quedasen adheridas a sus paredes se despejarán fácilmente, con un poco de alcohol. Estos lavados con agua y alcohol se repiten varias veces, de manera que el sulfato bórico pase cuantitativamente al filtro. El precipitado se trata con algo de disolución diluida de ácido clorhídrico caliente y se lava hasta que no dé reacción de halógenos. Séquese e incinérrese el filtro en un pequeño crisol de porcelana, de la manera corriente. Caliéntese aún al rojo durante 10 minutos y pésese una vez frío. En las determinaciones de sulfato bórico son recomendables los crisoles de porcelana para sulfato bórico con fondo sin vidriar de la Staatliche Porzellanmanufaktur.

Para la combustión de los líquidos véase lo dicho en la determinación del carbono y del hidrógeno.



ÍNDICE ALFABÉTICO

- Absorción, aparatos de, para el análisis elemental, 256.
Aceites de pescados, 227.
— secantes, 227.
Acetaldehído, 89.
— amoníaco, 96.
— catalítico, 245.
— a partir del acetileno, 91.
Acetamida, 77, 79.
Acetanilida, 57, 63.
Acetilacético, éster, 124.
Acetileno, 93.
— tetrabromuro de, 21.
Acetilenos, obtención de, 22.
Acetilo, cloruro de, 76.
Acetofenona, 173.
Acetona, catalítica, 241.
Acetonitrilo, 80.
Ácido amigdalico, 105, 112.
— d-amigdalico, 105.
— aminoacético, 26.
— aminoisocaproico, 217.
— antranílico, 190, 193.
— bencenodisulfónico, 63, 67.
— bencilmalónico, 129.
— benzoico, 103, 112.
— butírico, 129, 136, 216.
— ciánico, 85.
— cinámico, 99.
— clorhídrico gaseoso, preparación del, 11.
— α -cloropropanoico, 24.
— cólico, 230, 233.
— diazobencenosulfónico, 147, 152.
— dimetilfenilendiaminotiosulfónico, 122.
— etanotricarbónico, 129.
— etilmalónico, 128, 136.
— etilsulfúrico, 68.
— fenilacético, 169, 171.
— fenilarsínico, 155.
— fenilglicinocarbónico, 190.
— fenilpropiónico, 129.
— fenilsulfónico, 70.
— fórmico, 84.
— fulmínico, 85.
- Ácido glucónico, 206.
— glutámico, 219, 224.
— glutárico, 131.
— hidrocínámico, 99.
— indaminotiosulfónico, 122.
— isociánico, éster del, 85.
— láctico, 214.
— levulínico, 209.
— monocloroacético, 14.
— α -naftalinsulfónico, 67.
— β -naftalinsulfónico, 65, 67.
— α -naftoico, 169.
— m-nitrobenzoico, 50.
— p-nitrobenzoico, 151.
— oxiaminopropiónico, 217.
— picrico, 51, 53.
— propanoico, 24.
— rosólico, 185.
— salicílico, 70.
— succínico, 129.
— sulfanílico, 66, 68.
— p-tolulílico, 149.
- Ácidos aminodicarbónicos, 218.
— biliares, 230.
— grasos, 227, 229.
— — diaminados, 218.
— sulfónicos, 63.
- Acroleína, 191.
Actividad óptica, 106.
Adrenalina, 221.
Agitación, 16.
— mecanismos de, 16.
Alanina, 217.
Álcalis, acción de los, 152.
Alcaloides, 195.
Alcoholaminas, 26.
Alcoholquinoleínas, 192.
Alcohol bencílico, 103, 112.
— tricloretilico, 214.
Aldehído, 94, 112, 171.
— benzoico, 104.
— crotonico, 110.
— glicérico, 110.
— glicólico, 110.
Aldehídos, síntesis según Gattermann-Koch, 177.

- Aldol, 110.
 Almidón, 205.
 Aluminio, acción del cloruro de, 177.
 — amalgama de, 37.
 Amidas, 83.
 Amigdalico, nitrilo, 112.
 Aminas, 84.
 — aromáticas, 59.
 Aminoacetónitrilo, 113.
 α -Aminoácidos, 217.
 Aminoácidos, bioquímica de los, 220.
 Aminoazobenceno, 158.
 Aminonaftol, 159.
 Anhídrido acético, 77.
 — carbónico, 171.
 — ftálico, 186.
 Anhídridos de ácido, 82.
 Anilina, 56.
 — diazoación de la, 146.
 — negro de, 119.
 Antifebrina, 63.
 Antraquinona, 116, 120.
 Arginina, 218.
 d-Arginina, 223.
 Azobenceno, 119, 139, 142.
 Azobenceno, 138, 142.
 Azúcar de caña, 201.
 — de leche, 201.
 — de malta, 201.
 Azúcares «furoide», 201.
 — «piroide», 200.
 Azufre, determinación cuantitativa, 263.
 — reconocimiento cualitativo, 249.
 Azul de metileno, 121.

Bakelita, 110.
 Bencenosulfamida, 78.
 Bencidina, 140, 143.
 Bencidrol, 167.
 Bencihidrol, 171.
 Bencilidenofenilhidracina, 156.
 Bencilo, cloruro de, 40.
 Benzalacetona, 111.
 Benzaldehído, 44.
 Benzofenona, 173.
 Benzoideo estables, 164.
 Benzoilacetona, 126.
 Benzofina, 104, 111.
 Benzoquinona, 118.
 Betaína, 27.
 Biosas, 201.
 Biuret, prueba del, 221.
 Bromoacetona, 132.
 Bromobenceno, 28.
 α -Bromonaftalina, 37.

Cafeína, 196.
 Calefacción, 2.
 Cannizzaro, reacción de, 103, 111.
 Capilares, preparación de, 13.
 Carbodioxihemoglobina, 199.
 Carbono, determinación cuantitativa, 255.
 — reconocimiento cualitativo, 248.
 Caseína, 221.
 Catálisis heterogéneas, 94.

 Catálisis homogéneas, 74.
 Catalizador de níquel, 100.
 Caucho sintético, 93.
 Cefalina, 230.
 Celobiosa, octoacetato de, 205.
 Cetenas, obtención catalítica, 244.
 Cetonas, 171.
 Cianhidrinas, 112.
 Cisteína, 218.
 Cistina, 218.
 l-Cistina, 222.
 Clorhidrina del glicol, 24.
 1-Cloro-2,4-dinitrobenceno, 52.
 Clorobenceno, 36.
 Clorofila, 198.
 p-Clorotolueno, 150.
 Cloruro bencenosulfónico, 78.
 — de benzoilo, 77.
 Cloruros de ácido, 82.
 Colamina, 230.
 Colesterina, 230 y s.
 Colorantes azoicos, 165.
 — con mordiente, 120.
 — de tina, 120.
 Combinaciones aldehído-amoniaco, 96.
 Compuestos carbonílicos, 109.
 — diazoicos, descomposición de los, 155.
 — — isomería de los, 153.
 — heterocíclicos, 191.
 — nitrados alifáticos, 46.
 — — aromáticos, 48.
 Condensación acilónica, 111.
 — curva de, 41.
 Copulación, 164.
 Creatina, 226.
 Creatinina, 227.
 p-Cresol, 147.
 Cristal-violeta, 180.

 Desecación de cuerpos sólidos, 32.
 — de las disoluciones, 8.
 Desecador al vacío, 33.
 Desmotropía, 132.
 Desnaturalización de las proteínas, 221.
 Destilación, 9.
 — en corriente vapor de agua, 37.
 — fraccionada, 40, 43.
 — matraces de, 9.
 — al vacío, 11.
 Detonadores, 52.
 Diacetonglucosa, 203, 206.
 Diazinas, 121.
 Diazoaminobenceno, 158.
 Diazoato, 153.
 Diazoicos alifáticos, compuestos, 143.
 — aromáticos, compuestos, 146.
 Diazometano, 144 y s.
 Diazonio, arsenito de, 155.
 — cianuro de, 155.
 — cloruro de, 147.
 — yoduro de, 155.
 Diazotación de la anilina, 146.
 — de la p-toluidina, 147.
 Dibenzalacetona, 103, 111.

- Dibromobenceno, 28.
 Dietilnilina, 163.
 Dietiléster oxálico, 71.
 Difeniletilcarbinol, 171.
 Difenilmetano, 174, 176.
 Diimida, 144.
 m-Dinitrobenceno, 49.
 Dinitrofenol, 53.
 Dioxidiaminoarsenobenceno, dicloro-
 hidrato del, 155.
 Dipolo, 27.
 Disoluciones, desecación de las, 8.

E
 Ebullición, curva de, 41.
 Enantioisomería, 108.
 Eosina, 182.
 Equilibrio ceto-enólico, 131.
 — éster, 73.
 Escurrido a la trompa, 15.
 Esmeraldina, 119.
 Éster acetilacético, 133.
 — — síntesis de, 133 y s.
 — acetilbromoacético, 133.
 — O-alcohol- β -oxicrotónico, 135.
 — bencilmalónico, 129.
 — diazoacético, 143.
 — etilacetilacético, 136.
 — etilmalónico, 128.
 — de la glicocola, 113.
 — malónico, 127, 135.
 — — síntesis del, 134, 137.
 — — sodado, 135.
 — metileno-bismalónico, 129, 137.
 — oxalacético, 125.
 Ésteres, capacidad de reacción de
 los, 75.
 — β -cetoácidos, 131.
 — condensación de los, 130.
 — formación de los, 72.
 — — catalítica en fase gaseosa, 244.
 — saponificación de los, 75.
 Esterinas, 230.
 Etilnilina, 157, 162.
 Etilbenceno, 46.
 Etileno, 20.
 — bromuro de, 18.
 — catalítico, 244.
 Etilenos, obtención de, 20.
 Etiléster acético, 70.
 — benzoico, 71.
 Etilo, bromuro de, 4.
 — nitrato de, 72.

F
 Fenantrenoquinona, 116.
 Fenildibencilcarbinol, 168.
 Fenilendiamina, 60.
 Fenilhidracina, 156, 160 y s.
 Fenilhidrazonas, 161.
 Fenilhidroxilamina, 137, 141.
 Fenilmetilpirazolona, 157.
 Fenilnitrógeno, 119, 143.
 Fenilquinondiimina, 119.
 Fenol, 64, 69, 146.
 Fenolatos, 69.
 Fenoltaleína, 181, 185 y s.
 Fermentación, esquema de la, 215.
 — glicérica, 213.

Fermento respiratorio, 199.
 Filtración, 15.
 Filtros, 15.
 Fitoquímica, reducción, 214.
 Fluoresceína, 182, 186.
 Formaldehído, 87.
 Forona, 102, 111.
 Fosfágeno, 226.
 Fosfátidos, 229.
 Fraccionamiento, columnas de, 43.
 Ftaleínas, 185.
 Ftalimida, 189, 193.
 Furano, 201.
 Furfuro, 204, 209.
 Fusión, aparato para determinar
 el punto de, 35.
 — punto de, 34.

G
 Galalita, 110.
 Glicerina, 191, 213, 228.
 α - ν -Glicerina-diclorhidrina, 10.
 Glicocola, 17, 26, 217, 219, 223.
 — clorhidrato del éster de la, 17, 109.
 Glicol, 21, 24.
 Glucosa, 203.
 d-Glucosa, 208.
 Glucosazona, 157.
 Grasas, 227.
 — química de las, 227.

H
 Halogenados alifáticos, 4.
 — aromáticos, 28.
 Halogenhidrinas, 24.
 Halógenos, determinación cuantita-
 tiva, 261.
 — reconocimiento cualitativo, 248.
 — transportadores de, 45.
 Haluros de ácido, 81.
 — de alcohol, 23.
 Heliantina, 160.
 Hemina, 198.
 Hemoglobina, 198.
 Heterociclos, 187.
 Hexametileno-tetramina, 88, 97.
 Hexosa, 204.
 Hidracina, 144.
 Hidrato de aldehído, 112.
 Hidratos de carbono, 199.
 — — bioquímica de los, 211.
 Hidrazobenceno, 139, 143.
 Hidrazonas, 97.
 Hidrobenzoamida, 104.
 Hidrogenación catalítica, 101.
 Hidrógeno, determinación cuantita-
 tiva, 255.
 Hidroquinona, 113, 118.
 Hidróxido diazoico, 86.
 Histidina, 217.
 Horno eléctrico, 234.

I
 β -Imidazilalanina, 217.
 Imidoéster, 135.
 Indaminas, 121.
 Indantrenos, 120.
 Índigo, 189 y s., 193.
 — blanco de, 194.
 Indofenoles, 121.

- Indol, 191 y s.
 β -Indolalanina, 217.
 Inulina, 206.
 Isatina, 193.
 Isonitrilos, 84.
- Lactosa, 201, 221.
 Lavado, 15.
 Lecitina, 230 y ss.
 Leucina, 217.
 Leucobases, 184.
 Levoglucosano, 201, 207.
 Lipoides, química de los, 229.
 Literatura, preparados de la, 245 y s.
- Malaquita**, leucobase del verde de, 178, 179.
 — verde, 178.
 Maltosa, 201, 210.
 Matilsulfato potásico, 24.
 Matrices para la destilación fraccionada, 12.
 Menosacáridos, 201.
 Mesitilo, óxido de, 102, 111.
 Metilamina, 80, 89.
 Metilnamioacetnitrilo, 113.
 Metileno, azul de, 117, 122.
 Metiléster benzoico, 71.
 Metilo, anaranjado de, 160.
 — rojo de, 159.
 — yoduro de, 10.
 Metilpropilcetona, 136.
 Micela, 205.
 Michler, cetona de, 180, 184.
 Moléculas activas, 1.
 Monosas, 201.
- Naftalina, picrato de, 52.
 β -Naftalinsulfónico, cloruro, 78.
 α -Naftilamina, 57.
 α -Naftilhidroxilamina, 138.
 β -Naftol, 66, 69.
 — anaranjado de, 158.
 β -Naftoquinoleína, 188.
 Nitrados alifáticos, 46.
 — aromáticos, 48.
 — reducción a aminas de los compuestos, 56.
 — — a compuestos aromáticos, 140.
 Nitrilos, 84.
 p-Nitroacetanilida, 58.
 m-Nitroanilina, 59.
 p-Nitroanilina, 58.
 — rojo de, 159.
 Nitrobenceno, 48, 142.
 — catalítico, 245.
 p-Nitrobenzonitrilo, 151.
 m-Nitroclorobenceno, 150.
 p-Nitrofenilantidiazato, 148.
 o- y p-Nitrofenol, 50.
 Nitrógeno, determinación del, 251.
 — reconocimiento cualitativo, 248.
 Nitrometano, 46 y s.
 α -Nitronafteno, 49.
 Nitrosaminas, 86, 163.
 Nitrosobenceno, 137, 141 y s.
 p-Nitrosodietilnilina, 163.
- Octoacetylcelobiosa, 208.
 Olefinas, 20.
 Organomagnésicos, compuestos, 170.
 Ornitina, 218.
 Osazona, 161 y s.
 Oxalacetona, 126, 134.
 Oxazinas, 121.
 o- y p-Oxibenzaldehído, 178.
 Oxihemoglobina, 199.
 Oximas, 97.
 Oxitriphenilmetano, colorantes del, 185.
- Paranitrosodimetilanilina**, 121.
 Pentaeritrita, 98, 110.
 Pentosa, 204.
 Picrato amónico, 52.
 Pinacona, 93.
 Piperidina, 196.
 Pirazolona de Knorr, 162.
 Piridina, 191.
 Pirocatequina, 118.
 Pirrol, 191.
 Poder rotatorio, específico, 107.
 — — molecular, 107.
 Polimerización de los aldehidos alifáticos, 95.
 Polisacáridos, 204.
 Polopas, 110.
 Porfirina, 198.
 Preparados catalíticos, 233.
 Proteínas, 219.
 — bioquímica de las, 220.
 — reacciones de las, 221.
 Prueba de Teichmann, 199.
 Purinas, 196.
- Quinaldina**, 188.
 Quinhidrona, 114, 120.
 Quinina, 194, 196.
 Quinoleínas, 187, 191 y s.
 Quinona, 114.
 — dibromuro de, 120.
 — tetrabromuro de, 120.
 Quinondiimina, 119.
 Quinonimina, 119.
- Racematos**, separación de los, 108.
 Reacción de Baeyer, 21.
 — de Cannizzaro, 103, 111 y s.
 — de Friedel-Crafts, 172.
 — de Grignard, 167.
 — de la murexida, 196.
 — de Runge, 57.
 — de Strecker, 113.
 — tiempos medios de, 123.
 Reacciones coloreadas, 221.
 — grado de las, 122.
 — polimoleculares, 123.
 — de las proteínas, 221.
 Recristalización, 29 y s.
 Recristalizar, 29.
 Refrigeración, 2.
 Refrigerante de Liebig, 4.
 Resinas artificiales, 110.
- Sacarosa**, 201.
 Salificación, 64.

- Salol, 70.
Salvarsán, 155.
Sarcosina, 227.
Schiff, bases de, 61.
Serina, 217.
Síntesis de los aldehídos, según Gattermann-Koch, 177.
— cianhídrica, 112.
— de los colorantes del trifenilmetano, 184.
— de los disacáridos, 203.
— de Doebner-Miller, 192.
— del éster acetilacético, 133 y s.
— — malónico, 134, 137.
— de fenilhidracina, 160.
— de la fenoltaleína, 186.
— del índigo, 193.
— de los oxialdehídos, según Reimer-Tiemann, 178.
— de Skraup, 191.
Sodioacetona, 132.
Sodiofenilo, 46.
Solvatación, 64.
Strecker, reacción de, 113.
Sublimación, 115.
Sulfato dimetilfílico, 24.

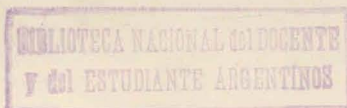
Tautomerías, 84.
Teobromina, 197.

Teofilina, 197.
Tetrahidroquinoleína, 192.
Tiazinas, 121.
Tiofenol, 78.
Tioserina, 218.
Tirosina, 217, 221.
Toluhidroquinona, 115.
p-Toluidina, diazoacción de la, 147.
p-Tolunitrilo, 148.
Toluquinaldina, 189.
Toluquinona, 115.
Toma de gases comprimidos, 13.
Trifenilcarbinol, 168, 175.
Trifenilclorometano, 175.
Trifenilmetano, 174.
— colorantes del, 178, 182.
Trinitrofenol, 51, 53.
Triptófano, 217.

Urea, 81, 86, 225.
Urotropina, 97.

Vapor, curva de tensión de, 42.
Velocidad de reacción, 1.

Wurtz-Fittig, síntesis de, 46.



BIBLIOTECA NACIONAL
DE MAESTROS

no 42437.

11/7 194.

Publicaciones LABOR de Química y Física

Compendio de Química, para Médicos, Farmacéuticos, Químicos y Naturalistas, por el Prof. Dr. H. THOMS. Con 572 páginas y 19 figuras.

Electroquímica, por el Prof. Dr. H. DANNEEL. Dos tomos con 668 páginas y 104 figuras.

Tratado de Química física, por el Dr. JOHN EGGERT. Con 540 páginas y 123 ilustraciones.

Prácticas de Química física, por los Profs. Dr. K. FAJANS y Doctor J. WÜST. Con 217 páginas y 74 figuras. (*En prensa*).

Prácticas de Química orgánica, por el Prof. F. W. HENLE. Con 260 páginas y 55 figuras.

Prácticas de Química inorgánica, por el Prof. Dr. E. RIESENFELD. Con 453 páginas y 9 figuras (*2.ª edición*).

Prácticas de Química farmacéutica, por el Prof. Dr. D. SCHENK. Con 240 páginas y 49 figuras.

Tratado de Química analítica cuantitativa aplicada a la Química agrícola, por el Prof. Dr. J. AURELIO MAZZA. Con 408 páginas y 77 figuras.

Enciclopedia de Química industrial, por Sir EDWARD THORPE. Con la colaboración de 127 eminentes profesores y especialistas. 6 tomos con un total de 4500 páginas, conteniendo más de 6000 artículos.

Preparación matemática para la Química física, por el Prof. FARRINGTON DANIELS. Con 328 páginas, 65 figuras, numerosas tablas y 555 problemas y ejercicios numéricos.

Matemáticas para químicos, por el Prof. José M.ª IÑIGUEZ ALMECH. Con 506 páginas y 96 grabados.

Física teórica, por el Prof. G. JÄGER. Dos tomos con 618 páginas y 121 figuras.

Física general, por D. JOSÉ MAÑAS y BONVÍ. Con 370 páginas y 238 figs.

Física experimental, por los Profs. R. LANG y B. CABRERA. Dos tomos con 712 páginas y 477 figuras.

Curso de Física, por el Prof. W. WATSON. Con 977 páginas, 589 figuras y numerosos ejemplos demostrativos (*2.ª edición*).

Compendio de Física, para Médicos, Farmacéuticos, Químicos y Naturalistas, por el Prof. E. LAMLA. Con 239 páginas y 250 figuras.

Problemas de Física, por el Prof. G. MAHLER. Con 175 páginas (*2.ª edición*).

Prácticas de Física, por el Prof. W. WATSON. Con 691 páginas (*2.ª edición*).

TALLERES GRÁFICOS IBERO - AMERICANOS, S. A.
PROVENZA, 86 : BARCELONA

